



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

270 14089 US / 88
09/443,308

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 2 月 2 2 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 0 4 2 9 0 8 号

出 願 人

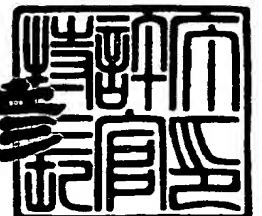
Applicant (s):

キヤノン株式会社

1 9 9 9 年 1 2 月 1 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 8 8 6 1 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 3926001

【提出日】 平成11年 2月22日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01J 1/30

【発明の名称】 電子放出素子、該電子放出素子を用いた電子源並びに画像形成装置

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 饗場 利明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 柴田 雅章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 元井 泰子

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キャノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

【識別番号】 100069877

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社

内

【弁理士】

【氏名又は名称】 丸島 儀一

【電話番号】 03-3758-2111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703271

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子放出素子、該電子放出素子を用いた電子源並びに画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体と、該基体表面上に配された一対の電極と、該一対の電極間に、該一対の電極と電氣的に接続された炭素を有する膜とを有し、

該炭素を有する膜が、格子縞を有し、該格子縞が配向性を有する方向が、前記基体表面に対して略水平方向である、ことを特徴とする電子放出素子。

【請求項 2】 前記炭素を有する膜が、前記基体表面に対して水平方向において、第一の間隙を置いて、対向して配される、ことを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子。

【請求項 3】 前記基体表面に対して略水平方向に配向性を有する格子縞が配される領域が、前記第一の間隙を置いて、対向していることを特徴とする請求項 2 に記載の電子放出素子。

【請求項 4】 前記基体表面に対して略水平方向に配向してなる領域は、前記炭素を有する膜の、第 1 の間隙に対向する端部から前記電極方向に向かって、1 0 0 nm以下の領域にあることを特徴とする請求項 3 に記載の電子放出素子。

【請求項 5】 前記炭素を有する膜が、更に、前記基体表面に対して略法線方向に配向性を有する格子縞を有する、ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 6】 前記基体表面に対して略法線方向に配向性を有する格子縞が配される領域が、前記基体表面に対して略水平方向に配向性を有する格子縞が配される領域と、前記電極との間に配されることを特徴とする請求項 5 に記載の電子放出素子。

【請求項 7】 前記炭素を有する膜が、特定の配向性を持たない格子縞を有し、且つ、該特定の配向性を持たない格子縞の配される領域が、前記基体表面に対して略水平方向に配向性を有する格子縞が配される領域と、前記基体表面に対して略法線方向に配向性を有する格子縞が配される領域の間において、特定の格子縞の配向方向を持たない領域を有することを特徴とする請求項 6 に記載の電子

放出素子。

【請求項 8】 前記基体表面に対して略水平方向の配向性を有する方向が、前記基体表面に対し、 ± 45 度以内であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 9】 前記基体表面に対して略法線方向の配向性を有する方向が、前記基体表面に対する法線方向から ± 30 度以内であることを特徴とする請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載の電子放出素子。

【請求項 10】 前記一对の電極のそれぞれと、前記第一の間隙を置いて対向する炭素を有する膜のそれぞれとの間に、導電性膜が配されることを特徴とする請求項 2 乃至 9 の何れかに記載の電子放出素子。

【請求項 11】 基体上に、複数の電子放出素子を配列形成した電子源であって、該電子放出素子が、請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の電子放出素子であることを特徴とする電子源。

【請求項 12】 電子源と、該電子源から放出される電子が照射されることで画像を形成する画像形成部材と、を有する画像形成装置において、該電子源が請求項 11 に記載の電子源であることを特徴とする画像形成装置

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子放出素子、該電子放出素子を用いた電子源並びに画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、電子放出素子としては大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子を用いた 2 種類のものが知られている。冷陰極電子放出素子には電界放出型（以下、「FE型」という。）、金属／絶縁層／金属型（以下、「MIM型」という。）や表面伝導型電子放出素子等がある。FE型の例としては W. P. Dyke & W. W. Dolan, "Field emission", Advance in Electron Physics, 8, 89(1956) あるいは C. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission cathode

s with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47, 5248(1976) 等に開示されたものが知られている。

【0 0 0 3】

MIM型の例としてはC. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", J. Apply. Phys. 32, 646 (1961) 等に開示されたものが知られている。

【0 0 0 4】

表面伝導型電子放出素子型の例としては、M. I. Elinson, RadioEng. ElectronPhys. 、10, 1290, (1965) 等に開示されたものがある。

【0 0 0 5】

表面伝導型電子放出素子は、基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等によるSnO₂薄膜を用いたもの、Au薄膜によるもの〔G. Dittmer, Thin Solid Films, 9, 317(1972)〕、In₂O₃/SnO₂薄膜によるもの〔M. Hartwell and C. G. Fonsted, IEEE Trans. ED Conf. , 519(1975)〕、カーボン薄膜によるもの〔荒木久 他：真空、第26巻、第1号、22頁(1983)〕等が報告されている。

【0 0 0 6】

本出願人は、新規な構成を有する表面伝導型電子放出素子とその応用に関し、多数の提案を行っている。その基本的な構成、製造方法などは、例えば特開平7-235255号公報、特開平8-171849号公報などに開示されている。

【0 0 0 7】

以下ではその要点を簡単に説明する。

【0 0 0 8】

上記公報に開示される表面伝導型電子放出素子は、図5(a)、(b)に模式的に示すように、基体1上に対向する一対の素子電極2、3と、該素子電極に接続され、その一部に電子放出部5を有する導電性膜4とを有してなる。図5(a)はその平面模式図、図5(b)はその断面模式図である。電子放出部5は、導電性膜4の一部が、破壊・変形ないし変質され、亀裂などで形成された部分であり、亀裂内部の基体1上、及びその近傍の導電性膜4上には、活性化と呼ばれる工程に

より、炭素及び/または炭素化合物を主成分とする堆積物が形成されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

表面伝導型電子放出素子については、適用した画像形成装置が明るい表示画像を長期にわたり安定して提供できるよう、更に安定で長寿命な電子放出特性が要望されている。安定的に制御し得る電子放出特性と効率の向上及び長寿命化がなされれば、例えば蛍光体を画像形成部材とする画像形成装置においては、低電力（低電圧、低電流）で明るい高品位な画像形成装置、例えばフラットテレビが実現できる。

【0010】

画像形成装置では電子放出部から放出された電子が数kVの電圧を印加されたアノードとなるフェースプレートに達し、フェースプレート上の蛍光体を照射し発光させる。ところが、電子放出部の近傍に吸着した不純物、あるいは前述の活性化工程により導電性薄膜の間隙部近傍に堆積した堆積物である炭素を有する膜の組成物が、駆動時に発生する熱などにより脱離する場合がある。そしてこの脱離が、電子放出特性の不安定や劣化の原因となる場合があり、更には、この脱離物に起因すると思われる放電等で、導電性膜や電極が破壊され、素子の急激な劣化を引き起こす場合があり、こうした放電を抑制することも要望されている。

【0011】

更には、上述した脱離を伴う素子を高密度に配列した電子源においては、隣接する素子間の距離が近いため、単位面積当たりの脱離量が多くなり、1つの素子から発生した脱離物の影響が隣接する素子まで及ぶため、素子の不安定性や劣化、放電等の現象がより顕著になる場合があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記問題点を鑑みて検討した結果、

基体と、該基体表面上に配された一対の電極と、該一対の電極間に、該一対の電極と電氣的に接続された炭素を有する膜とを有し、該炭素を有する膜が、格子縞を有し、該格子縞が配向性を有する方向が、前記基体表面に対して略水平方向

である、ことを特徴とする電子放出素子を用いることにより、電子放出特性が長時間安定な電子放出素子を提供するものである。

【0013】

また、前記炭素を有する膜が、前記基体表面に対して水平方向において、第一の間隙を置いて、対向して配される、ことを特徴とするものであり、

また、前記基体表面に対して略水平方向に配向性を有する格子縞が配される領域が、前記第一の間隙を置いて、対向している、ことを特徴とするものであり、

また、前記基体表面に対して略水平方向に配向してなる領域は、前記炭素を有する膜の、第1の間隙に対向する端部から前記電極方向に向かって、100nm以下の領域にある、ことを特徴とするものであり、

また、前記炭素を有する膜が、更に、前記基体表面に対して略法線方向に配向性を有する格子縞を有する、ことを特徴とするものであり、

また、前記基体表面に対して略法線方向に配向性を有する格子縞が配される領域が、前記基体表面に対して略水平方向に配向性を有する格子縞が配される領域と、前記電極との間に配される、ことを特徴とするものであり、

また、前記炭素を有する膜が、特定の配向性を持たない格子縞を有し、且つ、該特定の配向性を持たない格子縞の配される領域が、前記基体表面に対して略水平方向に配向性を有する格子縞が配される領域と、前記基体表面に対して略法線方向に配向性を有する格子縞が配される領域の間において、特定の格子縞の配向方向を持たない領域を有する、ことを特徴とするものであり、

また、前記基体表面に対して略水平方向の配向性を有する方向が、前記基体表面に対し、 ± 45 度以内である、ことを特徴とするものであり、

また、前記基体表面に対して略法線方向の配向性を有する方向が、前記基体表面に対する法線方向から ± 30 度以内である、ことを特徴とするものであり、

また、前記一対の電極のそれぞれと、前記第一の間隙を置いて対向する炭素を有する膜のそれぞれとの間に、導電性膜が配される、ことを特徴とするものである。

【0014】

そして、上記本発明は、さらにその特徴として、基体上に電子放出素子を複数

配列したことを特徴とする電子源においては、前記電子放出素子を用いることであり、

さらには、電子源と、画像形成部材とを有する画像形成装置においては、前記電子源を用いることである。

【0015】

(作用)

本発明の電子放出素子によれば、第1の間隙を介して対向する箇所では、炭素を有する膜がグラファイトに近い構造を有し、かつ、第一の間隙の近傍で、基体表面に対して略水平方向に配向性を有する。このため、炭素を有する膜の、第1の間隙に面している部分の表面が熱的および化学的により安定である。

【0016】

その結果、電子放出素子の駆動時の温度上昇により、第1の間隙に近い領域での炭素を有する膜からの種々の脱離や組成変化が抑制され、さらに不純物の吸着等の影響も低減されるため、長時間に渡り安定な電子放出特性を有する電子放出素子が得られる。

【0017】

また、上記領域の外側（第一の間隙から電極方向に離れた領域）、例えば導電性膜上、あるいは、第2の間隙内部でも第1の間隙から離れたところでは、前記炭素を有する膜が基体表面に対して略法線方向に配向性を有するため、炭素を有する膜の表面が熱的および化学的により安定である。その結果、電子放出素子の駆動時の温度上昇や、画像形成装置製造時の加熱工程による熱に対し、第1の間隙から離れた領域においても、炭素を有する膜からの種々の脱離や組成変化が抑制され、さらに不純物の吸着等の影響も低減されるため、さらに長時間に渡り安定な電子放出特性を有する電子放出素子が得られる。

【0018】

さらに、上記基体表面に対して略水平方向に配向性を有する領域と、基体表面に対して略法線方向に配向性を有する領域との間では、特定の配向性を持たないようにすることで、配向性が変化する領域での炭素を有する膜の形状が構造的にも、熱的に安定になるため、さらに長時間に渡り安定な電子放出特性を有する電

子放出素子が得られる。

【0019】

以上説明したように、本発明の電子放出素子においては、駆動時の温度上昇や、画像形成装置の製造時の加熱工程などの熱による炭素を有する膜からの種々の脱離や、炭素を有する膜自身の組成変化、不純物吸着などが抑制され、長時間に渡り安定な電子放出特性を有する電子放出素子が得られる。

【0020】

また、前記したように炭素を有する膜からの種々の脱離、すなわち電子放出素子からの脱離物が抑制されるため、電子放出素子近傍の局所的な圧力の上昇に起因すると思われる、炭素を有する膜が対向している第1の間隙近傍での放電も抑制される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明を詳細に説明する。

【0022】

図1 (A)、(B) は本発明の平面型の電子放出素子を模式的に現した平面図と断面図である。基体1上に一对の素子電極2、3が対向して配置されており、後述するフォーミング工程等により導電性薄膜4の一部に形成された第二の間隙6を置いて、導電性膜4が基板1表面に対して横方向に対向している。そして、導電性膜4が例えば、図2の示す様に、電極2、3の表面を覆うことで、一对の電極と導電性膜とが電氣的に接続されている。導電性膜4と電極2、3との接続は、図2に示す形態に限らず、導電性膜4上に電極2、3を配置する等しても良い。尚、図1 (A)、(B) では導電性膜4は間隙6を境に、左右に分離し対向配置されて示されているが、第二の間隙6の一部で繋がっている場合がある。

【0023】

さらに、後述する活性化工程により、第2の間隙6内の基体1上、及びその近傍の導電性膜4上に、堆積物である、炭素を有する膜10が配される。

【0024】

炭素を有する膜10は、第2の間隙6内に配された、第1の間隙7を置いて、

基板 1 表面に対して横方向に対向して配される。

【0025】

この炭素を有する膜 10 は、素子電極間距離 (L) や後述する活性化条件などによっては、図に示すように素子電極 2、3 上にまで覆う場合があり、更には、導電性膜 4 を用いずに、電極 2、3 と直接接続する構成とすることができる。

【0026】

なお、図 1 では、第 2 の間隙 7 を境に、炭素を有する膜 10 が左右に分離し対向配置されて示されているが、炭素を有する膜 10 は、第 2 の間隙 7 の一部で繋がっている場合もある。

【0027】

以上の構成からなる、図 1 に示した本発明の電子放出素子は、電極 2、3 間に電圧を印可することで、電子放出部 5 から電子が放出される。

【0028】

また、炭素を有する膜 10 の厚さは、5nm~100nm の範囲とするのが好ましい。

【0029】

さらに、炭素を有する膜 10 は、グラファイト 002 面に相当する格子縞が基体 1 の表面に対して水平方向に配向した構造を有している。

【0030】

そして、上記基体 1 の表面に対して水平方向に配向した格子縞は、図 1 (c)、図 18 (A)、(B) に模式的に示したように、第 2 の間隙 7 近傍、すなわち第 2 の間隙 7 を挟んで対向する領域に配される。

【0031】

図 1 (c) は、図 1 (b) で示した間隙 6 近傍で観察される炭素を有する膜の格子縞の様子を模式的に表した断面図である。

【0032】

図 18 (A) は、図 1 (c) で示した、第 2 の間隙 7 近傍の格子縞を拡大して模式的に示した断面図であり、図 18 (B) は、格子縞の間隔および格子縞の配向性を有する方向を示す模式図である。

【 0 0 3 3 】

図 1 8 (B) に示したように、本発明の炭素を有する膜 1 0 の第 1 の間隙 7 近傍で観察されるグラファイトの 002 面に相当する格子縞は、基板 1 の表面に対し略水平方向に配向性を有している。この方向に配向している格子縞は、第 1 の間隙 7 を規定する、炭素を有する膜 1 0 の端部から電極方向に向かって、1 0 0 nm までの領域に観察される。

【 0 0 3 4 】

なお、格子縞が配向性を有する方向は、図 1 8 (b) に示した基体表面に対する水平線から ± 4 5 度の範囲にある。ここでいう格子縞の配向性を有する方向とは、格子縞の重なる方向（格子縞に対し垂直方向）を指す。

【 0 0 3 5 】

また、基体 1 の表面に対し略水平方向に配向性を有している格子縞の間隔は、そのほとんどが 3 . 5 Å 以上 4 . 7 Å 以下のもので構成される。

【 0 0 3 6 】

図 1 8 (A) 、 (B) に示された本発明の炭素を有する膜 1 0 で観察される格子縞及び、格子縞が配向性を有する方向、さらには格子縞の間隔は、以下のようにして評価及び観察される。

【 0 0 3 7 】

評価方法の一例として F I B （集束イオンビーム）－断面 T E M （透過電子顕微鏡）法を挙げるが、堆積物の配向性の評価に不都合がなければ特に限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

この評価法では、断面 T E M 観察用試料作製に F I B 加工を用いているので、間隙 6 、 7 を含むようにして長さ数 1 0 μ m の領域で厚さ 1 0 0 n m 以下の薄片部を作製することが可能であり、電子放出部とその近傍及びその周囲の炭素を有する膜 1 0 の断面を T E M によって評価することが可能である。

【 0 0 3 9 】

次に T E M による炭素を有する膜 1 0 の配向性の評価方法であるが、主に以下に示す 3 つの方法が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

(1) 炭素を有する膜 1 0 の高倍率のTEM像を撮影し、炭素を有する膜 1 0 の格子縞を観察する。ここで格子縞の方向から配向方向が、格子縞の間隔から面間隔が求まる。

【 0 0 4 1 】

(2) 炭素を有する膜 1 0 にマイクロプローブを照射したときに得られる回折図形を撮影し、回折リングの強度分布を測定する。このとき配向がある場合には回折リングの強度分布は不均一になり、回折リングの強度が強い方向が配向方向となる。また回折リングの強度極大の位置と回折図形の原点との距離から格子縞の間隔が求まる。

【 0 0 4 2 】

(3) 炭素を有する膜 1 0 の高倍率のTEM像の格子縞を撮影した像にフーリエ変換を行なって回折図形を求めて、回折リングの強度分布を測定する。このとき配向がある場合には回折リングの強度分布は不均一になり、回折リングの強度が強い方向が配向方向となる。また回折リングの強度極大の位置と回折図形の原点との距離から格子縞の間隔が求まる。

【 0 0 4 3 】

ここで(2)、(3)のように回折図形を得たのちに、配向方向の回折リングの強度と、それと直交する方向の回折リングの強度を比較(例えば強度比をとる)することにより、配向の強さを数値化することもできる。

【 0 0 4 4 】

ただし以上の方法は原理的に等価であるので、配向性の評価にどの方法を用いても特に構わない。

【 0 0 4 5 】

さらに、本発明の炭素を有する膜 1 0 は、第 1 の間隙 7 から離れた領域、例えば、第一の間隙 7 から 1 0 0 nm より離れた領域には、図 1 (c)、図 1 9 (A)、(B) にその断面模式図を示したように、グラファイト 002 面に相当する格子縞が基体表面に対して略法線方向に配向した構造を有している。

【0046】

図19(A)は、上記した第1の間隙7からはなれた領域で観察される格子縞を模式的に示した断面図であり、図19(B)は、図19(A)の一部を拡大して示した断面模式図である。

【0047】

図19(B)に模式的に示したように、本発明の炭素を有する膜10で観察されるグラファイトの002面に相当する格子縞は、基体および、或いは導電性膜表面に対し略法線方向に配向性を有している。

【0048】

なお、格子縞が配向性を有する方向は、図19に示した基体表面に対する法線から±30度の範囲にある。ここでいう格子縞の配向性を有する方向とは、格子縞の重なる方向（格子縞に対し垂直方向）を指す。

【0049】

また、格子縞の間隔については、上記第1の間隙7近傍において観測される格子縞と同様に、そのほとんどが3.5Å以上4.7Å以下のもので構成される。

【0050】

また、上記格子縞が基体表面に対して略法線方向に配向した構造は、第2の間隙6の内部の基板表面上から導電性膜上にまで達している場合もある。

【0051】

さらに、好ましい形態としては、炭素を有する膜10を構成する炭素は、第1の間隙7近傍の格子縞が基体表面に対して水平方向に配向した領域と、格子縞が基体表面に対して略法線方向に配向した領域との間の領域において、図20にその断面模式図を示したように、グラファイト002面に相当する格子縞が特定の配向方向を示さないような構造を有している。ここで、特定の配向方向をしめさない領域とは、例えば、炭素を有する膜の膜厚方向において、前記した水平方向および法線方向に定義される双方の配向方向を有する場合や、上記水平方向および法線方向に定義される範囲から外れる配向方向を含む場合をいう。

【0052】

本発明における、炭素を有する膜10のより好ましい形態は、図1Cにその断

面模式図に示したように、第 1 の間隙 7 近傍の領域の格子縞が基体表面に対して略水平方向に配向し、第 1 の間隙 7 から離れた領域の格子縞が基体表面に対して略法線方向に配向し、さらに、その両者が繋がる領域における格子縞が特定の配向方向を示さない構造である。

【0 0 5 3】

また、第 1 の間隙 7 近傍の、格子縞が基体表面に対して水平方向に配向した領域は、第 1 の間隙から 1 0 0 nm 以下の領域である。

【0 0 5 4】

尚、図 1 C では、第 1 の間隙 7 近傍の格子縞が基体表面に対して水平方向に配向した領域と、第 1 の間隙 7 から離れた格子縞が基体表面に対して略法線方向に配向した領域とが繋がる領域は、第 2 の間隙 6 内の基板上に位置している例を示しているが、導電性膜上に位置する場合もある。

【0 0 5 5】

次に、本発明の電子放出素子の製造方法の一例を以下に説明する。素子電極、導電性膜を形成する工程、フォーミング工程を、図 2A～図 2 C を用いて、簡単に説明する。

【0 0 5 6】

1) 基板 1 を洗剤、純水および有機溶剤等を用いて十分に洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により素子電極材料を堆積後、例えばフォトリソグラフィ技術を用いて基板 1 上に素子電極 2 , 3 を形成する (図 2A) 。

【0 0 5 7】

尚、前述した様に、導電性膜 4 を用いずに、炭素を有する膜 1 0 を電極 2 , 3 上に形成する場合には、例えば FIB 法などを用いて、電極 2 , 3 間の間隔を、後述するフォーミング工程で形成する第 2 の間隙 6 程度に設定すれば良く、その場合には、以下の 2) および 3) の工程を省くことができる。

【0 0 5 8】

2) 素子電極 2 , 3 を設けた基板 1 に、例えば、有機金属化合物の溶液を塗布して、有機金属化合物薄膜を形成する。続いて、有機金属化合物薄膜を加熱焼成処理し、リフトオフ、エッチング等によりパターンニングし、導電性膜 4 を形成する

(図2B)。ここでは、有機金属溶液の塗布法を挙げて説明したが、導電性薄膜4の形成法はこれに限られるものでなく、真空蒸着法、スパッタ法、化学的気相堆積法、分散塗布法、ディッピング法、スピナー法等を用いることもできる。また、上記の有機金属化合物の溶液をインクジェット装置により所望の位置に液滴として付与する方法を用いることもでき、この場合はリフトオフやエッチングによるパターンニング工程は不要となる。

【0059】

導電性膜4の膜厚は、電極2、3へのステップカバレッジ、電極2、3間の抵抗値及び後述するフォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は、数オングストロームから数千オングストロームの範囲とするのが好ましく、より好ましくは10Åより500Åの範囲とするのが良い。その抵抗値は、 R_s が $10^2 \Omega/\square$ から $10^7 \Omega/\square$ の値である。なお R_s は、厚さが t 、幅が w で長さが l の薄膜の抵抗 R を、 $R=R_s(l/w)$ とおいたときに現れる。本願明細書において、フォーミング処理については、通電処理を例に挙げて説明するが、フォーミング処理はこれに限られるものではなく、導電性膜4に第2の間隙6を形成する処理を包含するものである。

【0060】

導電性膜4を構成する材料は、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、PdO、SnO₂、In₂O₃、PbO、Sb₂O₃等の酸化物、HfB₂、ZrB₂、LaB₆、CeB₆、YB₄、Gd₂B₄等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Si、Ge等の半導体等の中から適宜選択される。

【0061】

3) つづいて、フォーミング工程を施す。このフォーミング工程の方法の一例として通電処理による方法を説明する。導電性膜4を形成した上記電子放出素子を、真空装置内に設置し、内部を例えば 1×10^{-5} Torr程度の圧力となるように排気し、電極2、3間に、不図示の電源を用いて、通電を行うと、導電性膜4に、第2の間隙6が形成される(図2C)。

【0062】

上記通電に用いられる、電圧波形としては、パルス波形が好ましい。これにはパルス波高値を定電圧としたパルスを連続的に印加する図4(A)に示した手法と、パルス波高値を増加させながら電圧パルスを印加する図4(B)に示した手法がある。

【0063】

図4(A)におけるT1及びT2は電圧波形のパルス幅とパルス間隔である。通常T1は $1\mu\text{sec.}$ ～ 10msec であり、T2は、 $10\mu\text{sec.}$ ～数 100msec. の範囲で設定される。このような条件のもと、例えば、数秒から数十分間電圧を印加する。パルス波形は三角波に限定されるものではなく、矩形波など所望の波形を採用することができる。

【0064】

図4(B)におけるT1及びT2は、図4(A)に示したのと同様としても良い。また、三角波の波高値は、例えば 0.1V ステップ程度づつ、所望のレートで増加させても良い。

【0065】

通電フォーミング処理の終了は、例えば、上記のフォーミング用のパルス電圧の間に、導電性薄膜4を局所的に破壊、変形しない程度のパルス電圧を挿入し、その時の電流を測定して抵抗値を検知することにより決定する。例えば 0.1V 程度の電圧印加により流れる素子電流を測定し、抵抗値を求めて、 $1\text{M}\Omega$ 以上の抵抗を示した時、通電フォーミングを終了させる。

【0066】

なお、フォーミングの方法としては、上記の方法以外でも、第2の間隙6が適切に形成される方法であれば採用することができる。

【0067】

4) 次いで活性化工程を行う。本発明の活性化工程は、有機物質のガスを含有する雰囲気下で、上記一対の素子電極間にパルス電圧を繰り返し印加して、間隙6内の基板上、及び間隙6の周囲の導電性膜4上に、前述した構造をもつ炭素有する膜10を配する工程である。

【0068】

この工程により、第2の間隙6内に、第2の間隙6よりも狭い、第1の間隙7が形成される。また、活性化工程により、電極2, 3間に流れる電流（素子電流 I_f ）は著しく変化し、また、電子放出電流 I_e も増大する。活性化工程の終了判定は、素子電流 I_f を測定しながら、適宜行う。なおパルス幅、パルス間隔、パルス波高値などは適宜設定される。

【0069】

電極2, 3間に電流が流れることは、活性化工程により形成した炭素を有する膜10が、電極2, 3に電氣的に接続されていることを示している。

【0070】

ここで本発明の活性化工程においては、用いられる有機物質のガスを含有する雰囲気下としては、蒸気圧があまり高くなく、かつ重合しやすい有機物質のガスを含有する雰囲気が好ましい。この条件を満たすものとしては具体的には、気化したトルニトリルを含有する雰囲気が挙げられるが、第2の間隙6内の基板1上、及び間隙6近傍の導電性膜4上に配向を有する様に配される炭素を有する膜10の形成に不都合がなければ、特に制限されるものではない。またこの雰囲気は、例えばイオンポンプなどにより一旦十分に排気した真空中に適当な有機物質のガスを導入することによって得られる。さらにこの時の好ましい有機物質のガス圧や導入に要する時間は、真空容器の形状や、有機物質の種類などにより異なるため、適宜設定される。

【0071】

5) 上述した工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、電子放出素子に吸着した有機物質分子などを除去する工程である。この工程は、例えば、上記電子放出素子を真空容器内に設置し、容器内を排気することにより行われる。

【0072】

この工程に用いる真空排気装置としては、装置から発生するオイルが真空容器内に拡散しないよう、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソープションポンプとイオンポンプの組み合わせた真空排気装置等である。

この排気により、真空容器内の有機成分の分圧は、上記の炭素及び炭素化合物がほぼ新たに堆積しない分圧で 1×10^{-8} Torr以下にすることが好ましく、さらには 1×10^{-10} Torr以下が特に好ましい。また、真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱することで、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。

【 0 0 7 3 】

このときの加熱条件は、80～250℃好ましくは150℃以上で、できるだけ長時間処理するのが望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により適宜選ばれる条件により行う。真空容器内の圧力（全圧）も、極力低くすることが必、 1×10^{-7} Torr以下が好ましく、さらに 1×10^{-8} Torr以下が特に好ましい。

【 0 0 7 4 】

上記、安定化工程を行った後の、駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されていれば、真空度自体は多少低下しても十分安定な特性を維持することが出来る。

【 0 0 7 5 】

このような工程を経ることにより、素子上への、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制できる。また、真空容器や基板などに吸着したH₂O、O₂なども除去でき、結果として素子電流I_f、放出電流I_eが、安定する。

【 0 0 7 6 】

上述した工程を経て得られた本発明を適用可能な電子放出素子の基本特性について図3、図7を参照しながら説明する。

【 0 0 7 7 】

図3は、真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真空処理装置は測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。図3において、35は真空容器であり、36は排気ポンプである。真空容器35内には、前述の安定化工程まで終えた電子放出素子が配されている。即ち、1は電子放出素子を構成する基体であり、2及び3は電極、4は導電性膜、5は前記間隙7近傍の領域である電子放出部である。31

は、電子放出素子に素子電圧 V_f を印加するための電源、30 は電極2, 3間の導電性膜4を流れる素子電流 I_f を測定するための電流計、34 は電子放出部5より放出される放出電流 I_e を捕捉するためのアノード電極である。32 はアノード電極34 に電圧を印加するための高圧電源、33 は素子の電子放出による放出電流 I_e を測定するための電流計である。一例として、アノード電極の電圧を1kV~10kVの範囲とし、アノード電極と電子放出素子との距離 H を2mm~8mmの範囲として測定を行うことができる。また、真空容器35内には、真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、所望の真空雰囲気下での測定評価を行えるようになっている。電源31が十分な電力を供給できるものを用いた場合には、この装置により上記フォーミング工程を行うことも出来る。また、さらには、真空処理装置の全体および素子を、ヒーターにより加熱できるようにすれば、上記の安定化工程に使用することもできる。

【0078】

図7は、図3に示した真空処理装置を用いて測定された本発明の電子放出素子の放出電流 I_e 、素子電流 I_f と素子電圧 V_f の関係を模式的に示した図である。図7においては、放出電流 I_e が素子電流 I_f に比べて著しく小さいので、任意単位で示している。なお、縦・横軸ともリニアスケールである。

【0079】

図7 から明らかなように、本発明の電子放出素子は、放出電流 I_e に関して対する三つの特徴的性質を有する。

【0080】

即ち、

- (i) 本素子はある電圧（しきい値電圧と呼ぶ、図7 中の V_{th} ）以上の素子電圧を印加すると急激に放出電流 I_e が増加し、一方しきい値電圧 V_{th} 以下では放出電流 I_e がほとんど検出されない。つまり、放出電流 I_e に対する明確なしきい値電圧 V_{th} を持った非線形素子である。
- (ii) 放出電流 I_e が素子電圧 V_f に単調増加依存するため、放出電流 I_e は素子電圧 V_f で制御できる。
- (iii) アノード電極34に捕捉される放出電子の量は、素子電圧 V_f を印加する時

間に依存する。つまり、アノード電極34に捕捉される電子の量は、素子電圧 V_f を印加する時間により制御できる。

【0081】

以上の説明より理解されるように、本発明の電子放出素子は、入力信号に応じて、電子放出特性を容易に制御できることになる。この性質を利用すると複数の電子放出素子を配して構成した電子源、画像形成装置等、多方面への応用が可能である。

【0082】

図7 においては、素子電流 I_f が素子電圧 V_f に対して単調増加する（以下、「MI特性」という。）例を示した。

【0083】

また、本発明の電子放出素子は、前述した図1 に示す様な平面型の構造だけではなく、以下に説明する垂直型の構造も取ることができる。

【0084】

図21 は、本発明の電子放出素子を適用できる垂直型表面伝導型電子放出素子の一例を示す模式図である。

【0085】

図21 においては、図1 に示した部位と同じ部位には図1 に付した符号と同一の符号を付している。21は、段さ形成部である。基板1、素子電極2 及び3、導電性膜4、電子放出部5 は、前述した平面型の電子放出素子の場合と同様の材料で構成することができる。段さ形成部21は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等で形成された SiO_2 等の絶縁性材料で構成することができる。段さ形成部21の膜厚は、先に述べた平面型の表面伝導型電子放出素子の電極間隔 L に対応し、数千オングストロームから数十マイクロメートルの範囲とすることができる。この膜厚は、段さ形成部の製法、及び、素子電極間に印加する電圧を考慮して設定されるが、数百オングストロームから数マイクロメートルの範囲が好ましい。

【0086】

導電性膜4 は、素子電極2 及び3 と段さ形成部21作成後に、電極2、3の上 に積層される。電子放出部5 は、図21 においては、段差形成部21の側面に形成

されているが、作成条件、フォーミング条件等に依存し、形状、位置ともこれに限られるものでない。

【0087】

垂直型の場合においても、平面型と同様に、炭素を有する膜10は、図1(c)、図18、図19に示す用に配向性を有している。平面型との違いは、その配向性を有する方向の基準が、平面型においては基板1であり、垂直型においては段差形成部材21である点だけである。垂直型は、平面型に比べ、基板に対して、素子自体が占める面積が小さくできるので、より高密度に配列形成することができる。垂直型の場合においても、電子放出特性は、前述した平面型の電子放出特性と同様である。

【0088】

上述した本発明の電子放出素子の特性を利用して、上記電子放出素子を基体上に複数配置した電子源を作成することが可能である。また電子放出素子の配列については、種々のものが採用できる。一例として、並列に配置した多数の電子放出素子の個々を両端で接続し、電子放出素子の行を多数個配し（行方向と呼ぶ）、この配線と直交する方向（列方向と呼ぶ）で、該電子放出素子の上方に配した制御電極（グリッドとも呼ぶ）により、電子放出素子からの電子を制御駆動するはしご状配置のものがある。これとは別に、電子放出素子をX方向及びY方向に行列状に複数個配し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の一方を、X方向の配線に共通に接続し、同じ列に配された複数の電子放出素子の電極の他方を、Y方向の配線に共通に接続するものが挙げられる。このようなものは所謂単純マトリクス配置である。まず単純マトリクス配置について説明する。

【0089】

本発明の表面伝導型電子放出素子については、前述したとおり(i)ないし(iii)の特性がある。即ち、表面伝導型電子放出素子からの放出電子は、しきい値電圧以上では、対向する素子電極間に印加するパルス状電圧の波高値と幅で制御できる。一方、しきい値電圧以下では、殆ど放出されない。この特性によれば、多数の電子放出素子を配置した場合においても、個々の素子に、パルス状電圧を適宜印加すれば、入力信号に応じて、表面伝導型電子放出素子を選択して電子放出

量を制御できる。

【0090】

以下、この原理に基づき、本発明を適用可能な電子放出素子を複数配して得られる電子源基板について、図8を用いて説明する。図8において、1は基板、82はX方向配線、83はY方向配線である。84は表面伝導型電子放出素子、85は結線である。

【0091】

m本のX方向配線82は、 $Dx1$, $Dx2$, e, Dxm からなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、巾は、適宜設計される。Y方向配線83は、 $Dy1$, $Dy2$, e, Dyn のn本の配線よりなり、X方向配線82と同様に形成される。これらm本のX方向配線82とn本のY方向配線83との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している。

【0092】

不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された SiO_2 等で構成される。例えば、X方向配線82を形成した基板1の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線82とY方向配線83の交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が、適宜設定される。X方向配線82とY方向配線83は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0093】

表面伝導型放出素子84を構成する一対の電極（不図示）は、m本のX方向配線82とn本のY方向配線83と金属等からなる結線85によって電氣的に接続されている。

【0094】

配線82と配線83を構成する材料、結線85を構成する材料、及び一対の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、またそれぞれ異なってもよい。これら材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0 0 9 5】

X方向配線82には、X方向に配列した表面伝導型放出素子84の行を、選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線73には、Y方向に配列した表面伝導型放出素子84の各列を入力信号に応じて、変調するための不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【0 0 9 6】

上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0 0 9 7】

次に、はしご型配置の電子源について図 1 1 を用いて説明する。

【0 0 9 8】

図 1 1 は、はしご型配置の電子源の一例を示す模式図である。図 1 1 において、1は電子源基板、111は電子放出素子である。112は、電子放出素子111を接続するための共通配線Dx1～Dx10である。電子放出素子111は、基板1上に、X 方向に並列に複数個配されている（これを素子行と呼ぶ）。この素子行が複数個配されて、電子源を構成している。各素子行の共通配線間に駆動電圧を印加することで、各素子行を独立に駆動させることができる。即ち、電子ビームを放出させたい素子行には、電子放出しきい値以上の電圧を、電子ビームを放出しない素子行には、電子放出しきい値以下の電圧を印加する。各素子行間の共通配線Dx2 ～Dx9 は、例えばDx2 、 Dx3 を同一配線とすることもできる。

【0 0 9 9】

上記のいずれの方式の電子源についても、本発明の製造方法が適用できる。

【0 1 0 0】

上述した単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図6 と図9 を用いて説明する。図9は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図6 は、図9 の画像形成装置に使用される蛍光膜の模式図である。

【 0 1 0 1 】

図9 において、1は電子放出素子を複数配した電子源の基板、91は基板1 を固定したリアプレート、96はガラス基板93の内面に蛍光膜94とメタルバック95等が形成されたフェースプレートである。92は、支持枠であり該支持枠92には、リアプレート91、フェースプレート96が低融点のフリットガラスなどを用いて、接合される。

【 0 1 0 2 】

84は、本発明の電子放出素子である。82、83 は、本発明の電子放出素子を構成する一対の素子電極と接続されたX方向配線及びY方向配線である。

【 0 1 0 3 】

外囲器（真空容器）98は、上述の如く、フェースプレート96、支持枠92、リアプレート91で構成される。リアプレート91は主に基板1 の強度を補強する目的で設けられるため、基板1自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート91は不要とすることができる。即ち、基板1に直接支持枠92を封着し、フェースプレート96、支持枠92及び基板1で外囲器98を構成しても良い。一方、フェースプレート96、リアプレート91間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器98を構成することもできる。

【 0 1 0 4 】

図6 は、蛍光膜94を示す模式図である。蛍光膜94は、モノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導電材61と蛍光体62とから構成することができる。ブラックストライプ、ブラックマトリクスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体62間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜94における外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、導電性があり、光の透過及び反射が少ない材料を用いることができる。ガラス基板93に蛍光体を塗布する方法は、モノクローム、カラーによらず、沈澱法、印刷法

等が採用できる。蛍光膜94の内面側には、通常メタルバック95が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート96側へ鏡面反射させることにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体を保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化处理（通常、「フィルミング」と呼ばれる。）を行い、その後Alを真空蒸着等を用いて堆積させることで作製できる。

【0 1 0 5】

フェースプレート96には、更に蛍光膜94の導電性を高めるため、蛍光膜94の外面側に透明電極（不図示）を設けてもよい。

【0 1 0 6】

前述の封着を行う際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせを行う。

【0 1 0 7】

図9に示した画像形成装置の製造方法の一例を以下に説明する。電子源を構成する各電子放出素子の活性化工程までは、すでに述べた方法により行う。この後安定化工程を行ってから、該電子源、画像形成部材、真空容器形成部材等をフリットガラスなどを用いて接合し、組立工程を行い、内部を排気して、排気管をバーナーなどを用いて加熱し封じきる。この後、必要に応じてゲッタ処理を行う。或いは、組立工程を行った後、フォーミング工程や活性化工程、および安定化工程を行っても良い。

【0 1 0 8】

図10は、特に、外囲器を組み立てた後の工程に用いる装置の概要を示す模式図である。外囲器98は、排気管102を介して真空チャンバー103に連結され、さらにゲートバルブ104を介して排気装置105に接続されている。真空チャンバー103には、内部の圧力及び雰囲気中の各成分の分圧を測定するために、圧力計106、四重極質量分析器107等が取り付けられている。外囲器98の内部の圧力などを直接測定することは困難であるため、該真空チャンバー103内の圧力などを測定する。

【0109】

前述した安定化工程や封止工程は、例えば、外囲器98を加熱して、80～250℃の適当な温度に保持しながら、イオンポンプ、ソーブションポンプなどのオイルを使用しない排気装置105によりの排気管102を通じて排気し、有機物質の十分少ない雰囲気にし、圧力計106及び四重極質量分析器107によりこれを確認した後、排気管をバーナーで熱して溶解させて封じきることにより行われる。

【0110】

好ましくは、外囲器98の封止後の圧力を維持するために、ゲッター処理を行なう。蒸発型ゲッターを用いる場合には、外囲器98の封止を行う直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱等を用いた加熱により、外囲器98内の所定の位置（不図示）に配置されたゲッターを加熱し、蒸着膜を形成する。

【0111】

図12は、はしご型配置の電子源を備えた画像形成装置におけるパネル構造の一例を示す模式図である。120はグリッド電極、121は電子が通過するため空孔、122はDox1, Dox2, ..., Doxmよりなる容器外端子である。123は、グリッド電極120と接続されたG1, G2, ..., Gnからなる容器外端子である。

【0112】

ここに示した画像形成装置と、図11に示した単純マトリクス配置の画像形成装置との大きな違いは、電子源とフェースプレートの上にグリッド電極120を備えているか否かである。

【0113】

グリッド電極120は、表面伝導型放出素子から放出された電子ビームを変調するためのものであり、はしご型配置の素子行と直交して設けられたストライプ状の電極に電子ビームを通過させるため、各素子に対応して1個ずつ円形の開口121が設けられている。グリッドの形状や設置位置は図12に示したものに限定されるものではない。例えば、開口としてメッシュ状に多数の通過口を設けることもでき、グリッドを表面伝導型放出素子の周囲や近傍に設けることもできる。

【0114】

容器外端子122およびグリッド容器外端子123は、不図示の制御回路と電氣的

に接続されている。

【0115】

従って、はしご型の配線を有する電子源を用いた画像形成装置の製造方法も、前述した単純マトリクス配置の画像形成装置の場合とほぼ同様である。

【0116】

【実施例】

〔実施例1〕

本発明により形成された電子放出素子は、図1A, Bに模式的に示される構成を有する。

【0117】

以下に本発明で作製した電子放出素子の製造工程を図を用いて説明する。

【0118】

工程-a

基板1として石英を用い、これを洗剤、純水及び有機溶剤により洗浄した後、フォトレジストRD-2000N（日立化成（株）製）をスピナーにより塗布（2500rpm、40秒）し、80℃25分間のプリバークを行った。

【0119】

次いで、電極2, 3のパターンに対応するマスクを用いて、密着露光し、現像液を用いて現像、120℃, 20分間のポストバークを行って、レジストマスクを形成した。

【0120】

次いでNiを真空蒸着法より成膜した。成膜レートは0.3nm/secで膜厚を10nmとした。

【0121】

次いで、上記基板をアセトンに浸してレジストマスクを溶解し、リフトオフによりNiの素子電極2, 3を形成した。電極間隙は2 μ m、電極長は500 μ mである。（図2A）

【0122】

工程-b

電極が形成されて基板を、アセトン、イソプロパノール、酢酸ブチルで洗浄し乾燥した後、真空蒸着法によりCrを50nm成膜。次いでフォトレジストAZ1370（ヘキスト社製）をスピナーにより塗布（2500rpm、30秒）し、90℃、30分間のブリーチを行った。

【0 1 2 3】

次いでマスクを用いた露光と現像により、導電性膜4の形状に対応する開口を形成、120℃、30分間のポストブリーチを行ってレジストマスクを形成した。

【0 1 2 4】

次いで、エッチャント（ $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{NO}_3)_6/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O} = 17\text{g}/5\text{cc}/100\text{cc}$ ）に30秒間浸漬し、マスク開口部のCrエッチングし、次いでアセトンによりレジストを剥離しCrマスクを形成した。

【0 1 2 5】

次いで、有機Pd化合物の溶液（ccp-4230；奥野製薬（株）製）をスピナーで塗布（800rpm、30秒）し、300℃、10分間の焼成を行いPd0微粒子より成る導電性膜を形成した。

次いで、上記エッチャントに再度浸漬して、Crマスクを除去し、リフトオフにより、所望のパターンの、導電性膜4を形成した。（図2B）

【0 1 2 6】

工程-c（フォーミング工程）

次いで、上記の素子を図3に模式的に示した装置に設置し、排気装置36により真空チャンバー35内を排気し、圧力が 1×10^{-5} Torr以下となってから電極2,3の間に図4Bに示すような、波高値の漸増する三角波パルスを印加した。パルス幅T1は1msec、パルス間隔T2は10msecとした。波高値が約5.0Vとなったところで、フォーミングが完了し、第二の間隙6を形成した。（図2C）

【0 1 2 7】

工程-d（活性化工程）

次いで、排気装置36により真空チャンバー35内を排気しながら、真空チャンバー35およびフォーミング工程を終えた素子を150℃で2時間のベーキングを行った。そして、室温まで降温したところで、真空チャンバー35内の圧力が 1×10^{-8} T

orr以下となった。

【0128】

その後、トルニトリルを、圧力が 1×10^{-6} Torrとなるまで真空チャンバー35内に導入し、圧力が安定するまで1時間保持した後、素子電極2, 3間に図13Bに示すような波高値を漸増させながら極性を反転させる矩形波パルス印加した。ここでパルス幅T3は1msec、パルス間隔T4は10msecとし、波高値を10Vから15Vまで35分間かけて漸増させた。その後に素子電極2, 3間に図13Aに示すような波高値一定で極性を反転させる矩形波パルス印加を繰り返し印加した。波高値は15V、パルス幅T3は1msec、パルス間隔T4は10msecとした。本工程により、上記フォーミング工程で形成した第二の間隙6内の基板1上、および第二の間隙6近傍の導電性膜4上に炭素を有する膜10を形成した(図2(d))。

【0129】

工程-e

次いで、排気装置36により真空チャンバー35内を排気しながら、素子を150℃に加熱し保持したところ、真空チャンバー35内は 1×10^{-8} Torrの圧力に到達した。

【0130】

次いで素子を室温に戻した後、アノード電極34に8kVの電圧を印加し、素子電極2, 3間に波高値一定の矩形波パルスの電圧を印加して特性の測定を行った。なお、アノード電極と素子の間隔は4mmにセットした。

【0131】

本素子を一定時間駆動したところ、素子電流 I_f 及び I_e はほとんど減少しなかった。また、この駆動の間に放電と見られる現象は一度も観察されず、電子放出特性が非常に安定な素子が得られた。更には、工程-eの前後においても、炭素を有する膜10の膜厚の減少もほとんど観測されなかったため、熱的にも安定なことが示された。

【0132】

次にFIB-断面TEM法を用いて、本実施例の活性化工程を終えた段階での形態の断面観察を行なった。ここで観察はイメージングプレートを用いてのデジ

タル記録で行なった。まず低倍率で観察したところ図 1 の導電性膜 4 に形成された間隙 6 内のみならず、その周囲の導電性薄 4 上にも炭素を有する膜 10 が 10 nm 程度以上の厚さで形成されている箇所が存在していることがわかった。さらには、第二の間隙 6 内に、第二の間隙 6 よりも幅の狭い第一の間隙 7 を置いて、炭素を有する膜 10 が対向していることが確認された。次により高倍率で堆積物を観察したところ、以下のような観察結果を得た。

【0133】

まず、炭素を有する膜 10 の、第 2 の間隙 7 側の端部から、素子電極 2 および 3 に向かって 100nm の範囲において、炭素を有する膜 10 には、基体表面に対して略水平方向（基体表面に対して $\pm 45^\circ$ 以内）に配向した格子縞が観察される箇所が広範囲に存在していた。さらにその格子縞の間隔を測定したところ、その間隔が概ね 3.5 ~ 4.3 Å の範囲に観察された。また、その領域の炭素を有する膜 10 の観察像のフーリエ変換を行なって回折図形を得たところ、基体表面に対して水平方向近傍（基体表面に対して $\pm 45^\circ$ 以内）に強度極大を持つ回折リングが測定される箇所が存在していた。また回折リングの強度極大の位置と回折図形の原点との距離から求めた格子縞の間隔が概ね 3.5 ~ 4.3 Å の範囲であった。

【0134】

また強度極大のある方向の回折リングの強度を、それと直交する方向の回折リングの強度で除した比は、2.5 以上であると測定された。

【0135】

また、炭素を有する膜 10 の、前述の範囲よりも、電極 2, 3 側に離れた場所では、基体表面に対して法線方向近傍（基体表面に対して $\pm 30^\circ$ 以内）に配向した格子縞が観察される箇所が広範囲に存在していた。さらにその格子縞の間隔を測定したところ、その間隔が概ね 3.7 ~ 4.7 Å であった。また、その領域の炭素を有する膜 10 の観察像のフーリエ変換を行なって回折図形を得たところ、基体表面に対して法線方向近傍（基体表面に対して $\pm 30^\circ$ 以内）に強度極大を持つ回折リングが測定される箇所が存在していた。さらには、回折リングの強度極大の位置と回折図形の原点との距離から求めた格子縞の間隔は、概ね 3.7

～4.7 Åの範囲であった。また強度極大のある方向の回折リングの強度を、それと直交する方向の回折リングの強度で除した比は、2.5以上であった。

【0136】

上記基体表面に対して水平方向近傍($<\pm 45^\circ$)に配向した格子縞が観察される箇所と、上記基体表面に対して法線方向近傍($<\pm 30^\circ$)に配向した格子縞が観察される箇所の境の位置を注意深く観察したところ、図20に示すように、この個所では格子縞が特定の配向方向を示さないように観察された。

【0137】

〔実施例2〕

本実施例は、図14に模式的に示したマトリクス配線の電子源と、これを用いた画像形成装置(図9)の製造方法である。図14は本実施例により形成されたマトリクス配線の電子源の構成を模式的に示す部分平面図で、図中の折れ線A-Aに沿った断面の構造を図15に示す。以下図16、17を参照して、電子源の製造工程を説明し、さらに画像形成装置の製造工程も説明する。

【0138】

工程-A

洗浄した青板ガラス上にシリコン酸化膜をスパッタリング法により $0.5\mu\text{m}$ 形成し、これを基板として。

【0139】

この上にCr5nm、Au600nmを真空蒸着法により順次成膜した後、フォトリソグロフAZ1370(ヘキスト社製)を用い、フォトリソグラフィ技術により下配線82を形成した。(図16A)

【0140】

工程-B

次いで厚さ $1\mu\text{m}$ のシリコン酸化膜より成る層間絶縁層141をスパッタリング法により堆積する。(図16B)

【0141】

工程-C

層間絶縁層にコンタクトホール142を形成するためのフォトリソグロフパターン

を作成、これをマスクとして CF_4 と H_2 を用いたRIE(Reactive Ion Etching)方により、層間絶縁層141をエッチングした。(図16C)

【0142】

工程-D

素子電極のパターンに対応する開口を有するフォトレジスト(RD-2000N-41; 日立化成社製)のマスクパターンを形成し、真空蒸着法により5nmのTi、100nmのNiを順次堆積、次いで有機溶剤によりフォトレジストを除去してリフトオフにより素子電極2、3を形成した。素子電極の間隔は $3\mu\text{m}$ とした。(図16D)

【0143】

工程-E

工程-Aと同様のフォトレジストを用いたフォトリソグラフィー法により、5nmのTi、500nmのAuの積層構造を有する上配線83を形成した。(図17E)

【0144】

工程-F

実施例1の工程-bと同様のCrマスクを用いたリフトオフにより、PdO微粒子より成る導電性膜4を形成した。(図17F)

【0145】

工程-G

コンタクトホール142以外を覆うレジストパターンを形成し、真空蒸着により、5nmのTi、500nmのAuを順次堆積し、レジストパターンを除去して不要な積層膜を除去してコンタクトホールの埋め込みを行ない、フォーミング前の電子源基板を作製した。(図17G)

【0146】

上記フォーミング前の電子源を用い、図9に示す構成の画像形成装置を作成した。

【0147】

上記フォーミング前の電子源基板1をリアプレート91に固定し、基板1の5mm上方にフェースプレート96を支持棒92を介して配置し、接合部にフリットガラスを塗布し窒素雰囲気中で 400°C に10分間保持して接合し、外囲器を形成した。フェ

ースプレートの内面には蛍光膜94とメタルバック95が形成されている。蛍光膜94はストライプ形状（図6A）のものを採用し、印刷法により形成した。黒色導電材はグラファイトを主成分とする材質を用いた。メタルバックは、蛍光膜の内面を平滑処理（フィルミング）した後、Alを真空蒸着することにより形成した。

【0 1 4 8】

上記の組立を行う際、蛍光体と電子放出素子との対応を正確に行う必要があり、十分に位置合わせを行った。なお、外囲器内にはゲッタ（不図示）も取り付けた。

【0 1 4 9】

工程-H

上記外囲器を不図示の排気管を介して、真空排気装置に接続し、外囲器内部を 1×10^{-7} torrまで真空排気した。その後、各配線を通じて、実施例1の工程-cと同様に三角波パルスを印加し、フォーミング工程を行って第一の間隙を形成した。

【0 1 5 0】

工程-I

続いて実施例1の工程-dと同じ条件で活性化処理を行い、炭素を有する膜を形成した。

【0 1 5 1】

工程-J

次いで、実施例1の工程-eと同様に、外囲器内部を排気しながら、加熱することで、安定化工程を行った。その結果、約3時間で外囲器内部は、圧力が 1×10^{-8} Torrに到達した。

【0 1 5 2】

実施例1と同様に電子放出特性を測定したところ、すべての素子が正常に電子放出を行った。

【0 1 5 3】

以上の工程により作成された外囲器に不図示の駆動回路を取り付け、メタルバックに10 kVの高電圧を印加し、TV信号を入力して画像を表示させたところ、

放電と見られる現象は起きず、高輝度で高精細な画像が長時間にわたって安定に得られた。

【0 1 5 4】

〔比較例〕

本比較例においては、工程-aから工程-cまで、実施例1と同様の工程により電子放出素子を作製した。

【0 1 5 5】

工程-d

次いで、排気装置36により真空チャンバー35内を排気しながら、真空チャンバー35および素子を150℃で2時間のベーキングを行い、室温まで降温したところで、圧力が 1×10^{-8} Torr以下となった。その後、アセトン、圧力が 1×10^{-4} Torrとなるまで導入し、圧力が安定するまで保持した後、素子電極2、3間に図15Bに示すような波高値を漸増させながら極性を反転させる矩形波パルス印加した。ここでパルス幅T3は1msec、パルス間隔T4は10msecとし、波高値を10Vから15Vまで35分間かけて漸増させた。その後に素子電極間に図15Aに示すような波高値一定で極性を反転させる矩形波パルス印加した。波高値は15V、パルス幅T3は1msec、パルス間隔T4は10msecとした。

【0 1 5 6】

工程-e

次いで、排気装置36により真空チャンバー35内を排気しながら、素子を150℃に加熱し保持したところ、 1×10^{-8} Torrの圧力に到達した。

【0 1 5 7】

次いで素子を室温に戻した後、実施例1と同様に、アノード電極34に8kVの電圧を印加し、素子電極間に波高値一定で極性を反転させる矩形波パルスの電圧を印加して特性の測定を行った。なお、アノード電極と素子の間隔は4mmにセットした。

【0 1 5 8】

本比較例の素子を一定時間駆動したところ、素子電流 I_f 及び I_e は次第に減少した。また、この駆動の間に放電と見られる現象が数回観測された。

【0159】

次に、実施例1同様、FIB-断面TEM法を用いて、本比較例の電子放出素子の形態の断面観察を行なった。まず低倍率で観察したところ導電性薄膜に形成された間隙内のみならず、その周囲の導電性薄膜上にも炭素を有する膜10が10nm程度以上の厚さで形成されている箇所が存在していることがわかった。次により高倍率で堆積物を観察したところ、以下のような観察結果を得た。

【0160】

まず、第1の間隙7から100nmの範囲において、一部、格子縞が観察される箇所があったが、特定の配向方向を示さなかった。

【0161】

次に上記第1の間隙7から100nmの範囲より離れた場所を観察したが、格子縞が観察される箇所は見出せなかった。

【0162】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の電子放出素子においては、導電性薄膜に形成された間隙内の基板上及び、導電性薄膜上に堆積した炭素を有する膜が、格子縞を持つグラファイトに近い構造を有する。そして、電子放出部に最も近い領域、すなわち、第1の間隙を介して対向するところでは、炭素を有する膜の上記格子縞が、基体表面に対して略水平方向の配向を有している。このため、炭素を有する膜の、第1の間隙に面した部分の表面が熱的および化学的により安定である。その結果、電子放出素子の駆動時の温度上昇による、電子放出部に近い領域での堆積物からの種々の脱離や組成変化が抑制され、さらに不純物の吸着等の影響も低減される。

【0163】

また、上記の領域の外側、すなわち導電性膜上、あるいはまた、第2の間隙内部で第1の間隙から離れたところでは、前記炭素を有する膜が基体表面に対して略法線方向に配向しているため、真空に接する炭素を有する膜の表面が熱的および化学的により安定である。その結果、これらの電子放出部から離れた領域からの、電子放出素子の駆動時の温度上昇による、種々の脱離や組成変化も抑制され

る。

【0 1 6 4】

以上の効果により、長時間に渡り安定な電子放出特性を有する電子放出素子が得られた。

【0 1 6 5】

さらに、炭素を有する膜が、基体表面に対して略水平方向に配向した、第 1 の間隙 7 に最も近い領域と、基体表面に対して略法線方向に配向した、第 1 の間隙 7 から離れた領域とを繋ぐ領域では、特定の配向方向を持たないようにすることで、炭素を有する膜が不要な応力を持たないようにすることができると考えられる。その結果、炭素を有する膜の形状が熱的に安定になっていると考えられる。

【0 1 6 6】

さらには、本発明の電子放出素子を大面積に数多く配列形成した電子源を用いた画像形成装置においては、高精細な画像を得るために電子放出素子を高密度に配置しても非常に安定であり、また、より高いアノード電圧を印加しても、寿命が長く、信頼性が高く、高輝度で高品位な画像が得られる画像形成装置ができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電子放出素子の構成を示す模式的平面図及び断面図である。

【図 2】

本発明の電子放出素子の製造工程の一部を示す模式図である。

【図 3】

測定評価機能を備えた真空処理装置の構成を一例を示す模式図である。

【図 4】

本発明の電子放出素子の製造工程の一部であるフォーミング工程に用いることのできる電圧波形の一例を示す模式図である。

【図 5】

従来の電子放出素子の構成の示す模式的平面図及び断面図である。

【図 6】

蛍光膜の一例を示す模式図である。

【図 7】

本発明の電子放出素子の放出電流 I_e 、素子電流 I_f と素子電圧 V_f の関係を示す模式図である。

【図 8】

本発明の電子放出素子をマトリクス配置した電子源に適用した一例を示す模式図である。

【図 9】

本発明の電子放出素子を画像形成装置を画像形成装置に適用した一例を示す模式図である。

【図 1 0】

本発明の電子放出素子を画像形成装置に適用した際の画像形成装置の製造工程において使用される真空処理装置の一例を示す模式図である。

【図 1 1】

本発明の電子放出素子を梯子配置した電子源に適用した一例を示す模式図である。

【図 1 2】

本発明の電子放出素子を画像形成装置に適用した他の一例を示す模式図である。

【図 1 3】

本発明の電子放出素子の製造工程の一部である活性化工程に用いることのできる電圧波形の一例を示す模式図である。

【図 1 4】

本発明の電子放出素子を単純マトリクス配置した電子源に適用した一例を示す模式図である。

【図 1 5】

図 1 4 の折れ線 A－A ' に沿った部分断面模式図である。

【図 1 6】

本発明の実施例に係わる電子源の製造工程の一部を説明するための模式図である。

【図 1 7】

本発明の実施例に係わる電子源の製造工程の一部を説明するための模式図である。

【図 1 8】

本発明の炭素を有する膜の間隙部6近傍の領域での格子縞及び配向性を示す模式図である。

【図 1 9】

本発明の炭素を有する膜の間隙部6より離れた領域での格子縞及び配向性を示す模式図である。

【図 2 0】

本発明の炭素を有する膜の間隙部6近傍の領域と、間隙部6より離れた領域との間の領域での格子縞及び配向性を示す模式図である。

【図 2 1】

本発明の電子放出素子の別の形態を示す模式図である。

【符号の説明】

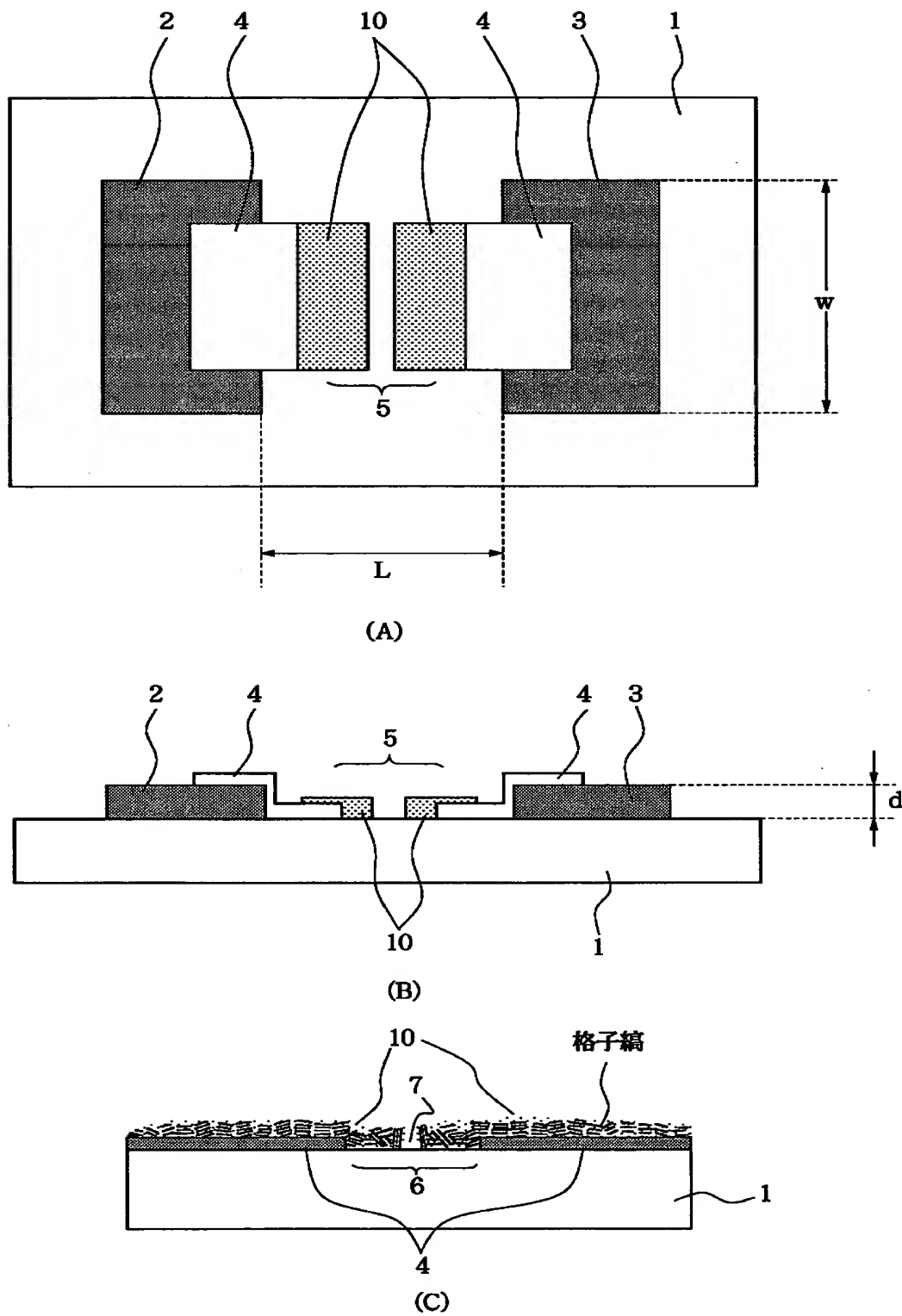
- 1 基板
- 2, 3 素子電極
- 4 導電性膜
- 5 電子放出部
- 6 第二の間隙
- 7 第一の間隙
- 1 0 炭素を有する膜
- 2 1 段差形成部材
- 3 0 素子電極 2、3 間の導電性膜 4 を流れる素子電流 I_f を測定するための電流計
- 3 1 電子放出素子に素子電圧 V_f を印加するための電源

- 3 2 電子放出素子から放出された放出電流 I_e を測定するための電流計
- 3 3 アノード電極 3 4 に電圧を印加するための高圧電源
- 3 4 電子放出素子から放出される電子を加速及び補足するためのアノード電極
- 3 5 真空容器
- 3 6 排気装置
- 6 1 黒色部材
- 6 2 蛍光体
- 8 1 電子源基板
- 8 2 X 方向配線
- 8 3 Y 方向配線
- 8 4 電子放出素子
- 8 5 結線
- 9 1 リアプレート
- 9 2 支持棒
- 9 3 ガラス基板
- 9 4 蛍光膜
- 9 5 メタルバック
- 9 6 フェースプレート
- 9 8 外囲器
- 1 0 1 画像形成装置
- 1 0 2 排気管
- 1 0 3 真空チャンバー
- 1 0 4 ゲートバルブ
- 1 0 5 排気装置
- 1 0 6 圧力計
- 1 0 7 四重極質量分析器、
- 1 1 1 電子放出素子
- 1 1 2 共通配線

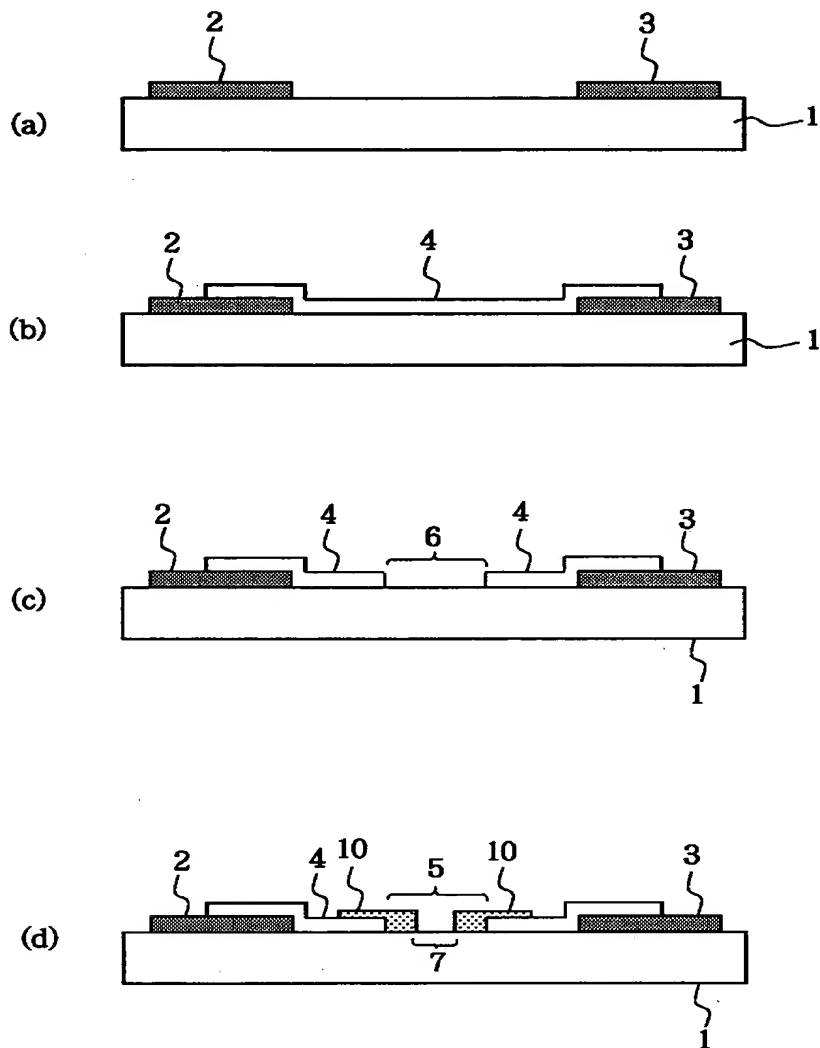
- 1 2 0 グリッド電極
- 1 2 1 電子が通過するためにグリッド電極に設けられた空孔
- 1 2 2 容器外端子
- 1 2 3 グリッド電極用容器外端子
- 1 4 1 層間絶縁層
- 1 4 2 コンタクトホール

【書類名】 図面

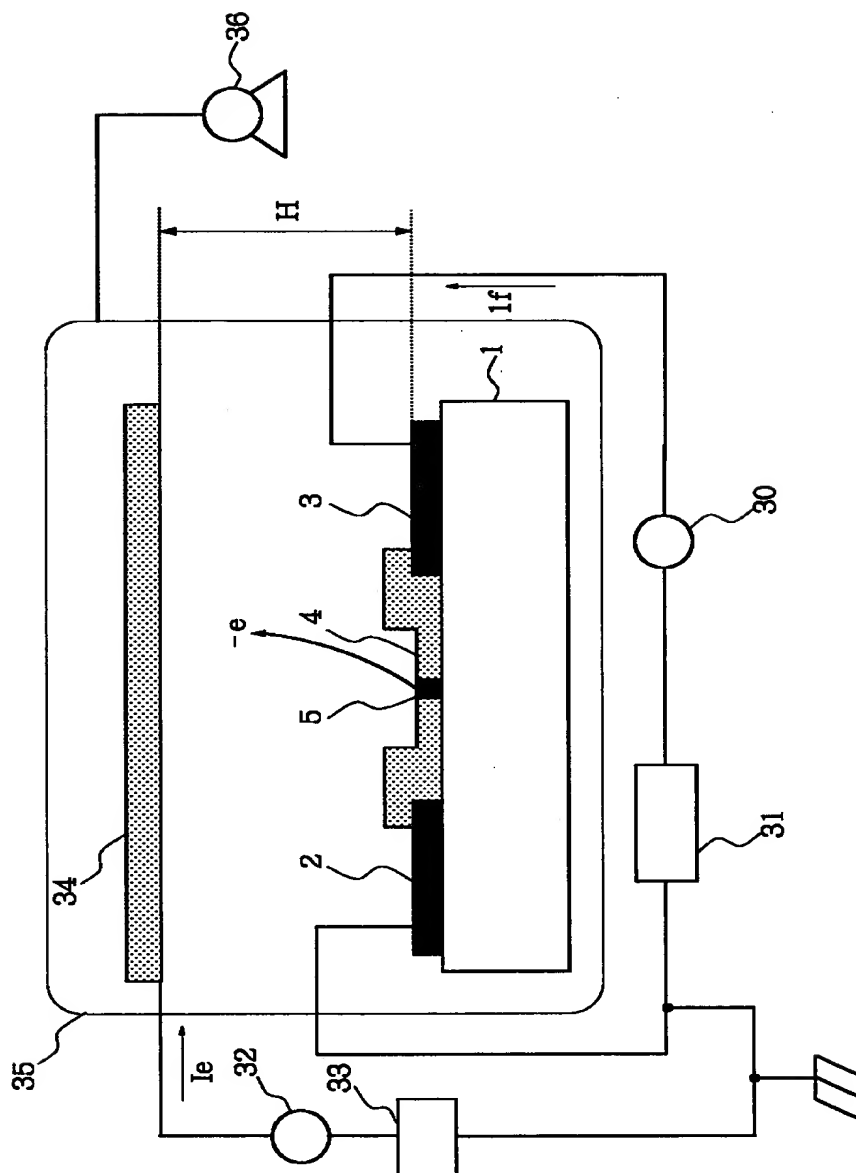
【図 1】



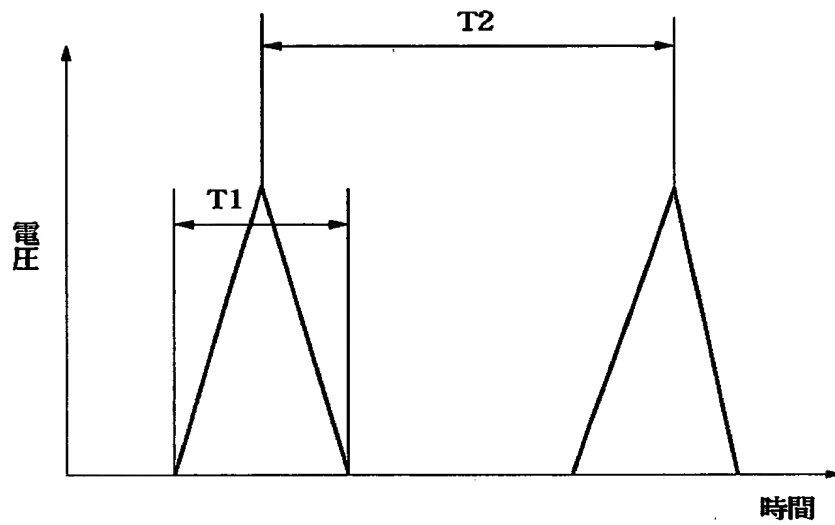
【图 2】



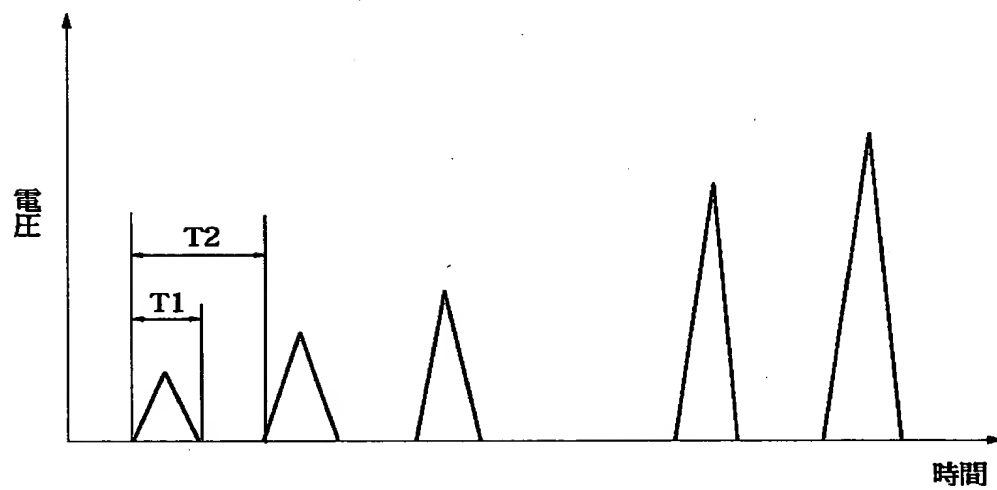
【図 3】



【図 4】

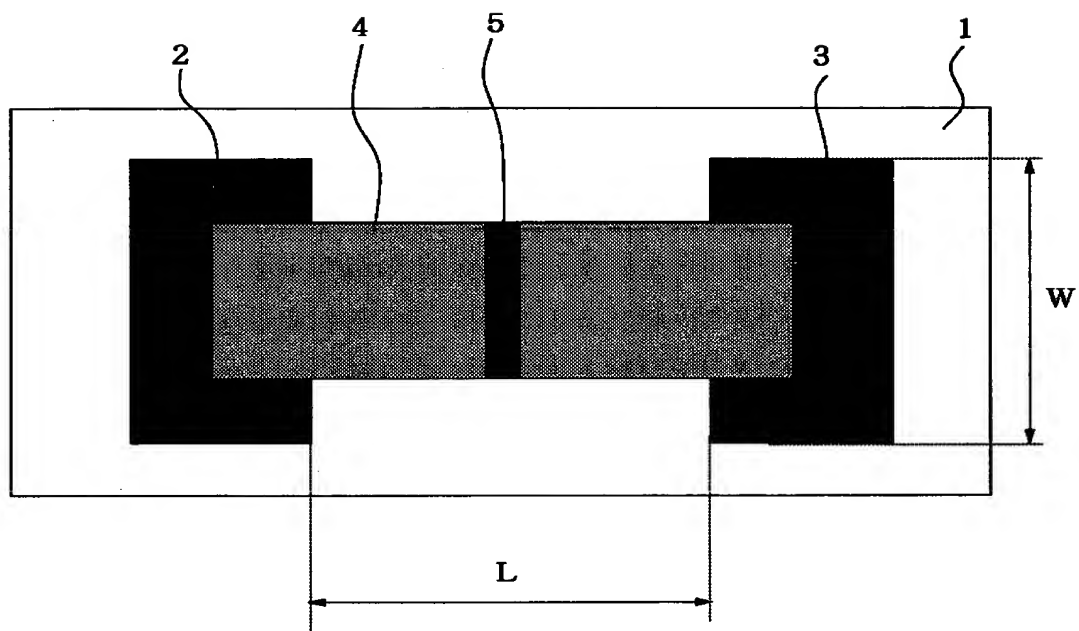


(A)

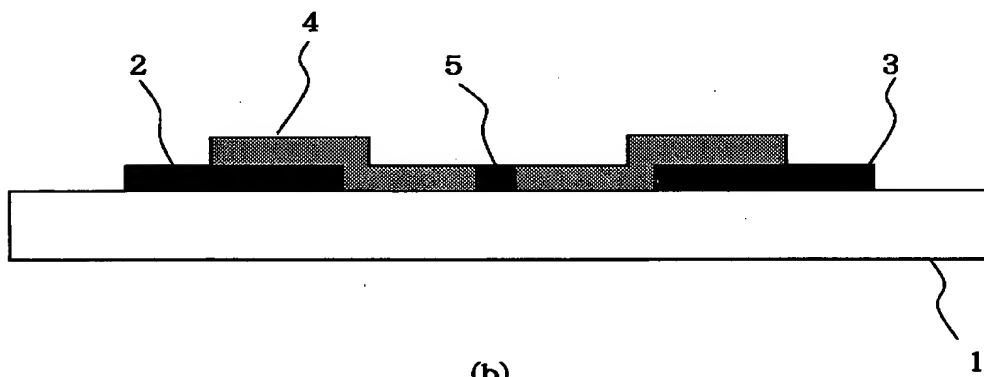


(B)

【図 5】

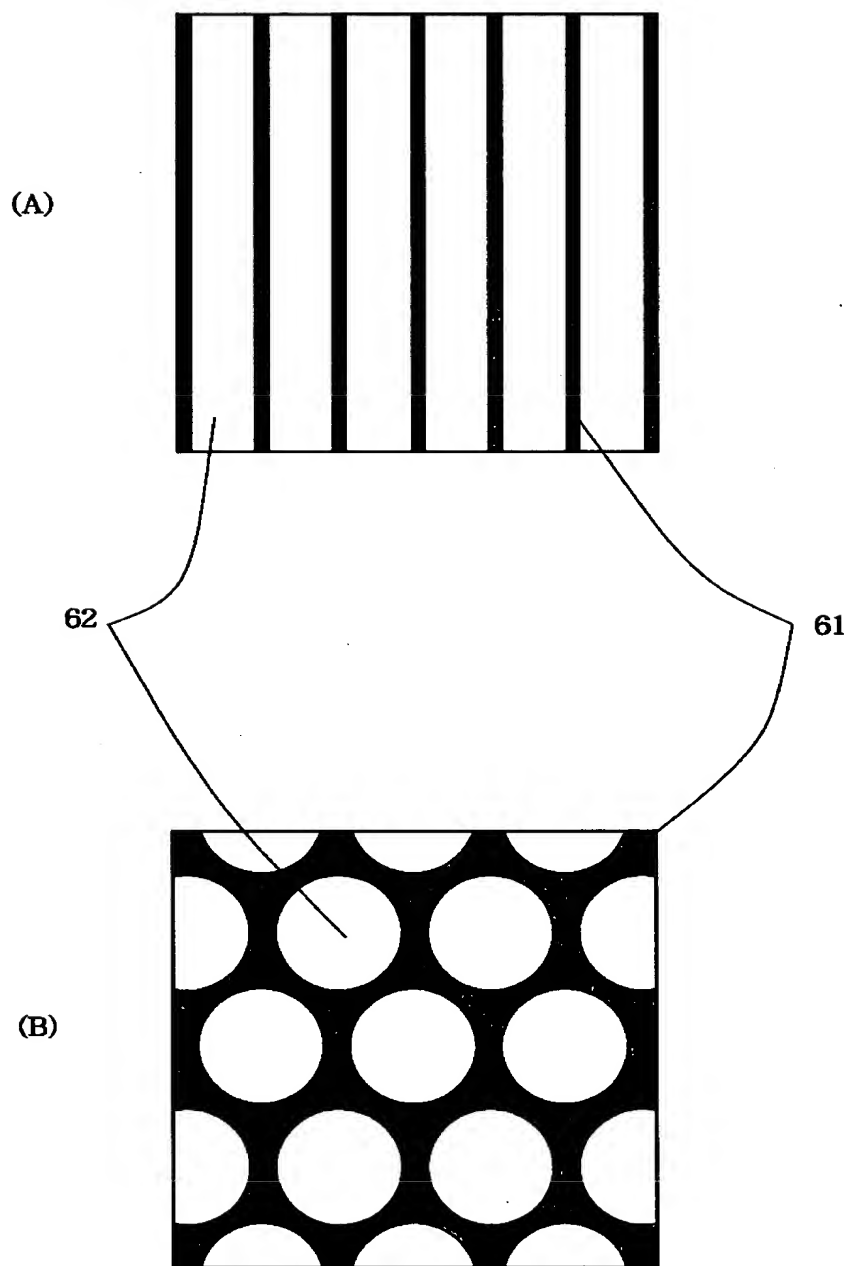


(a)

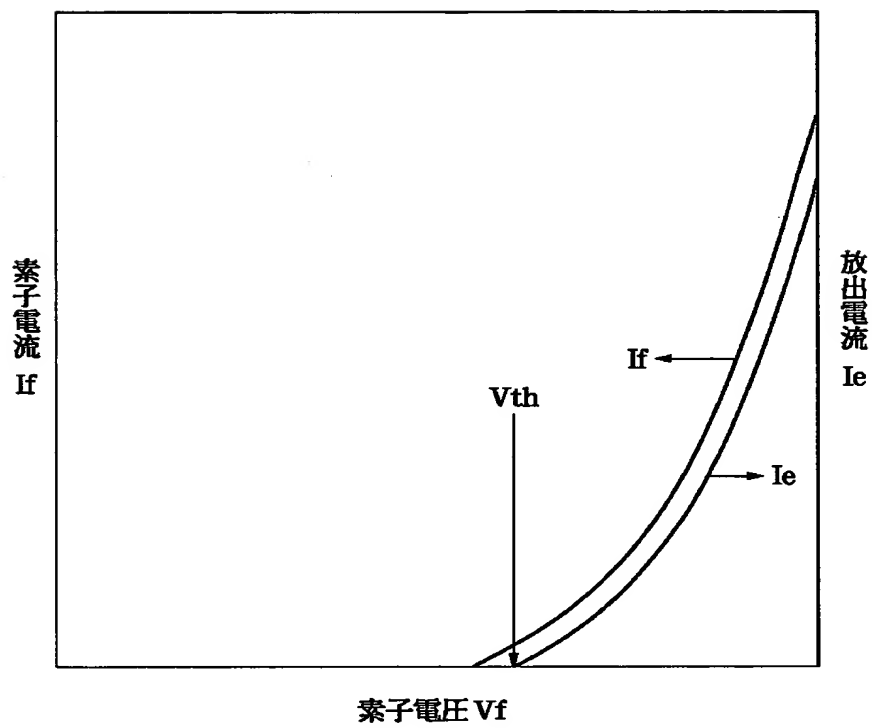


(b)

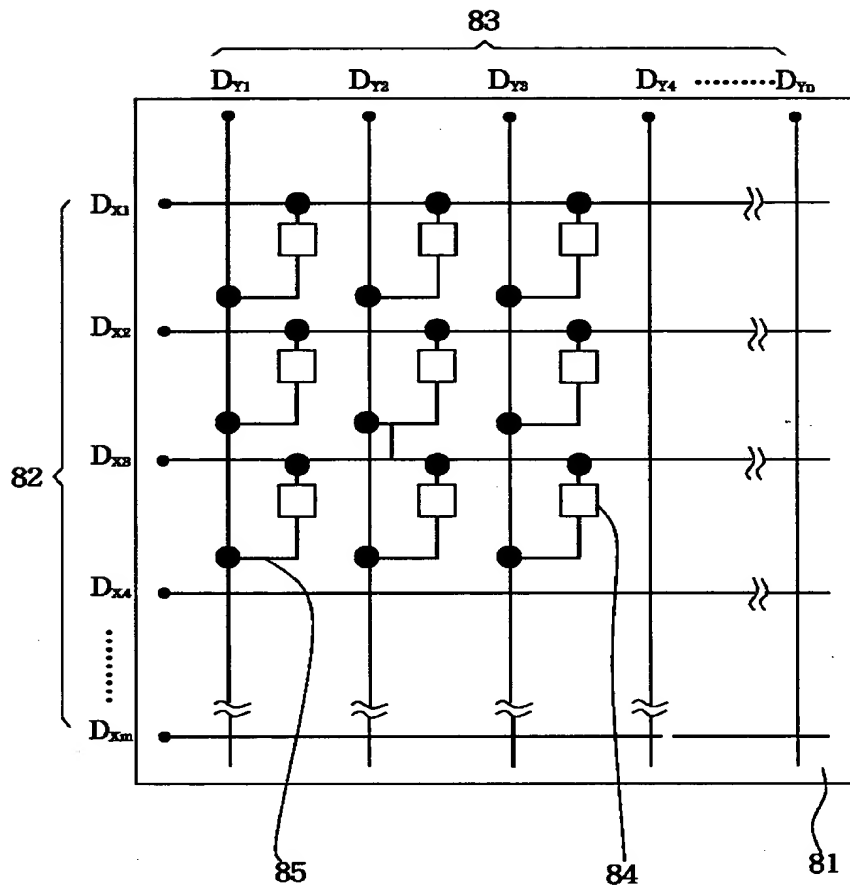
【図 6】



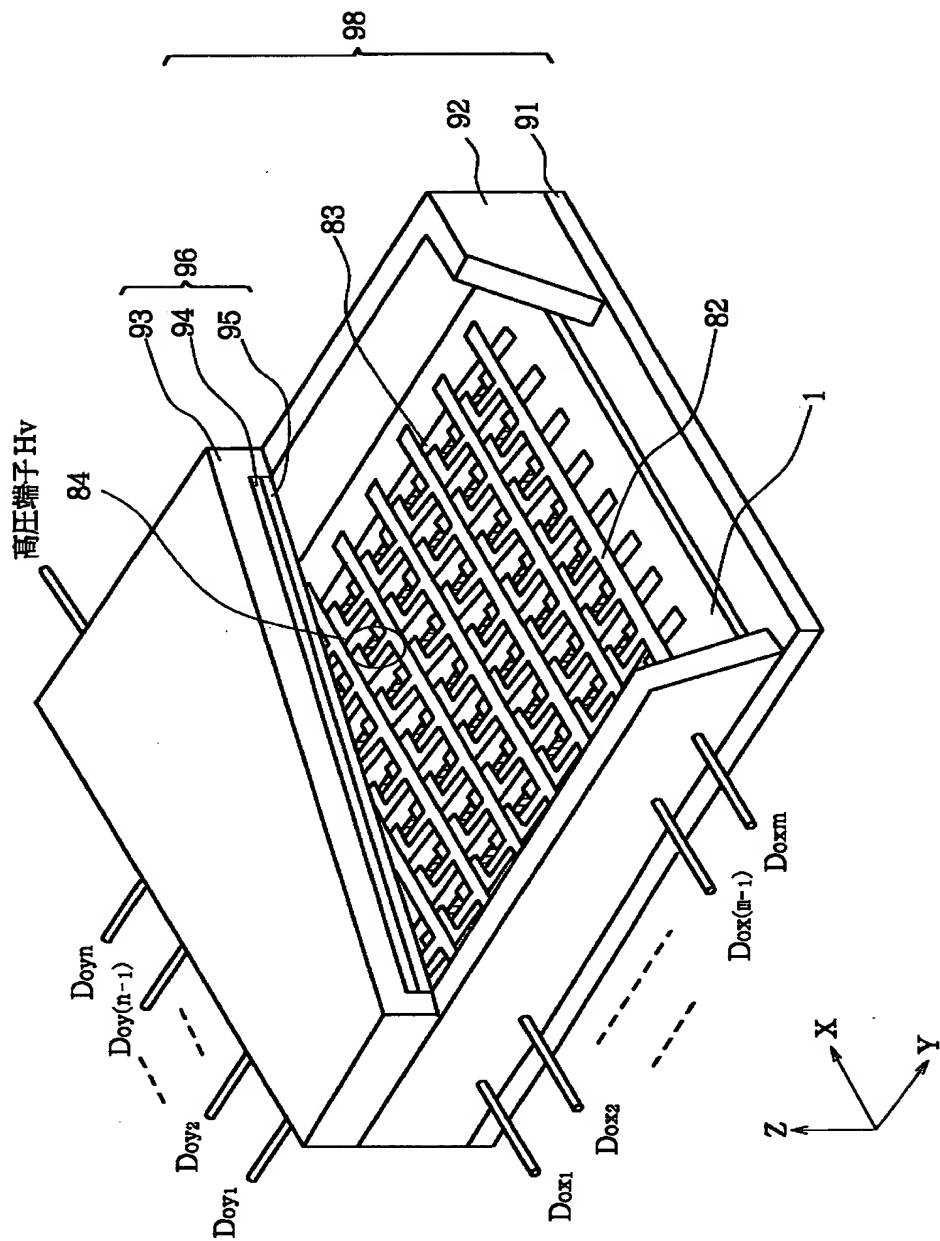
【図 7】



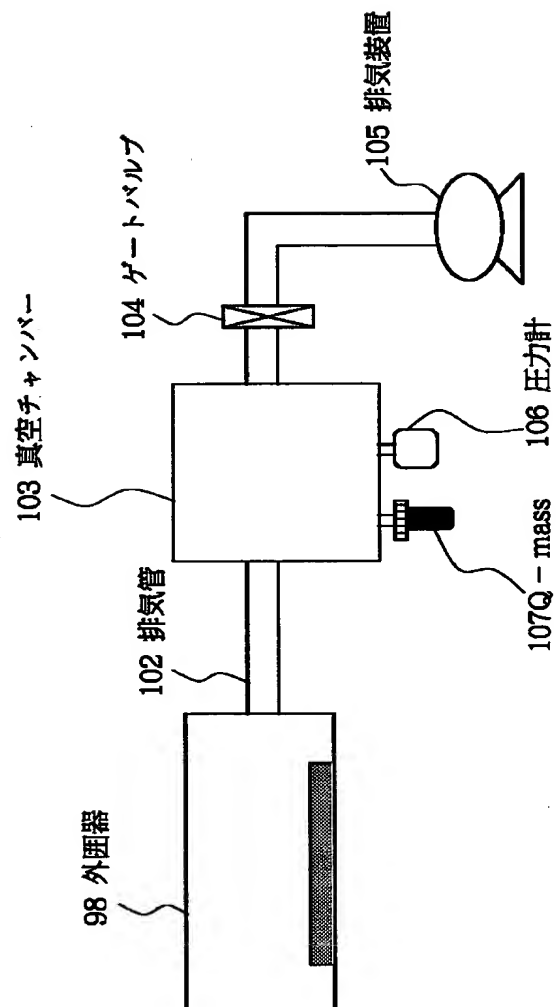
【図 8】



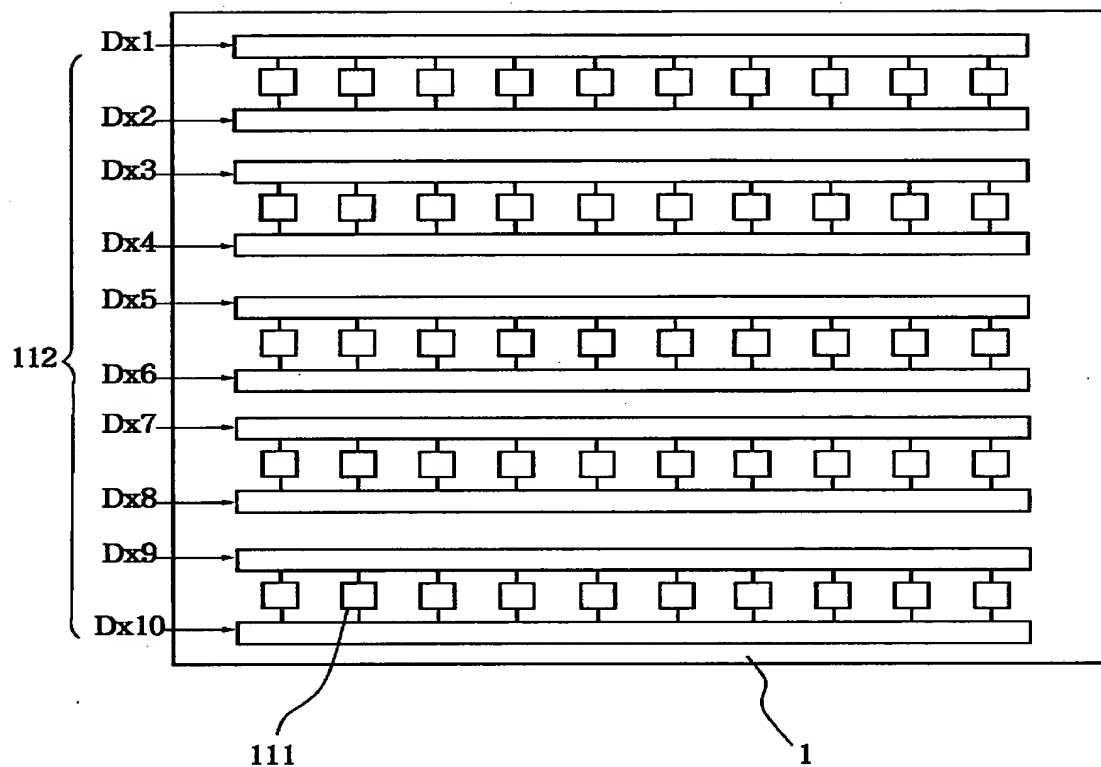
【図 9】



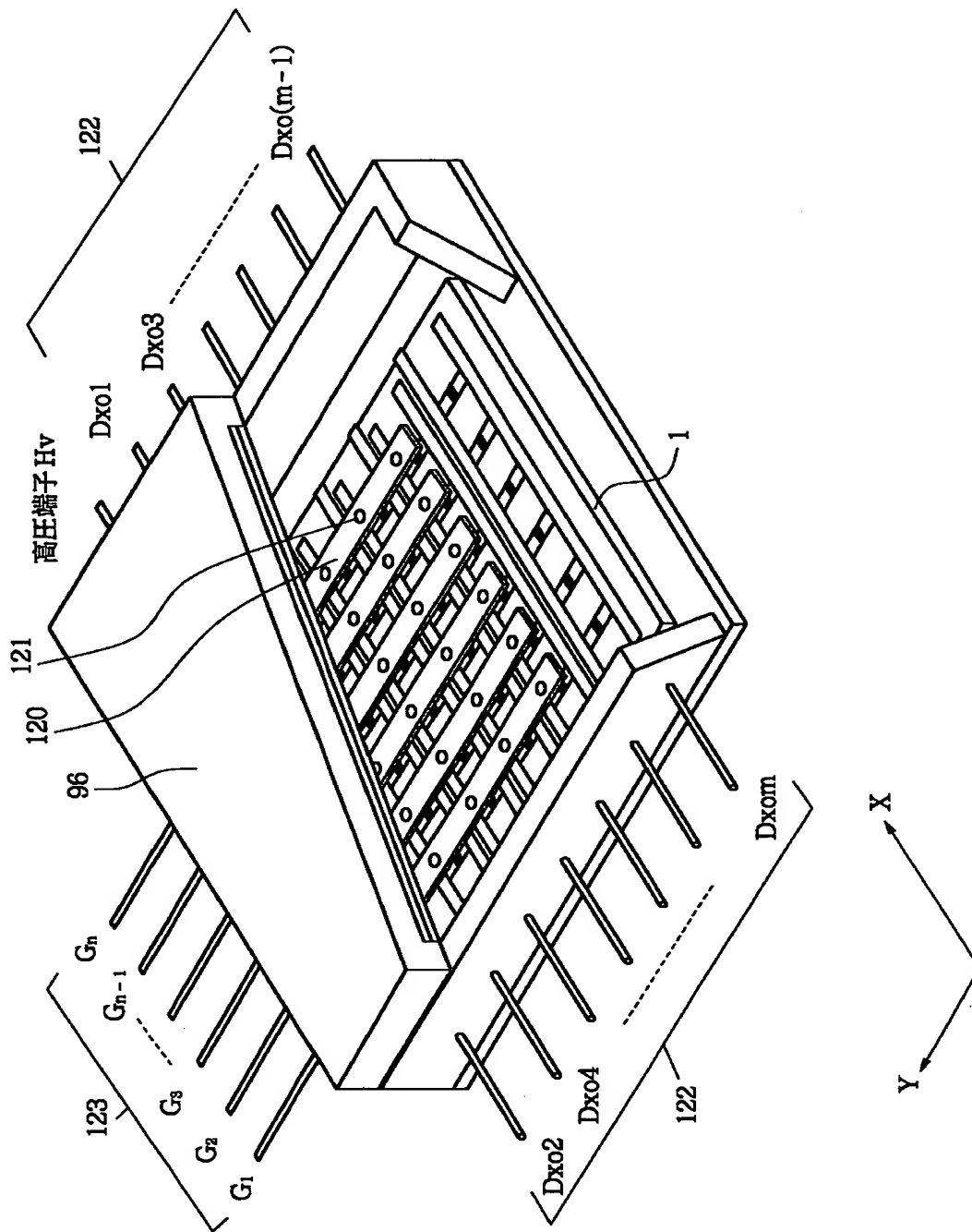
【図 10】



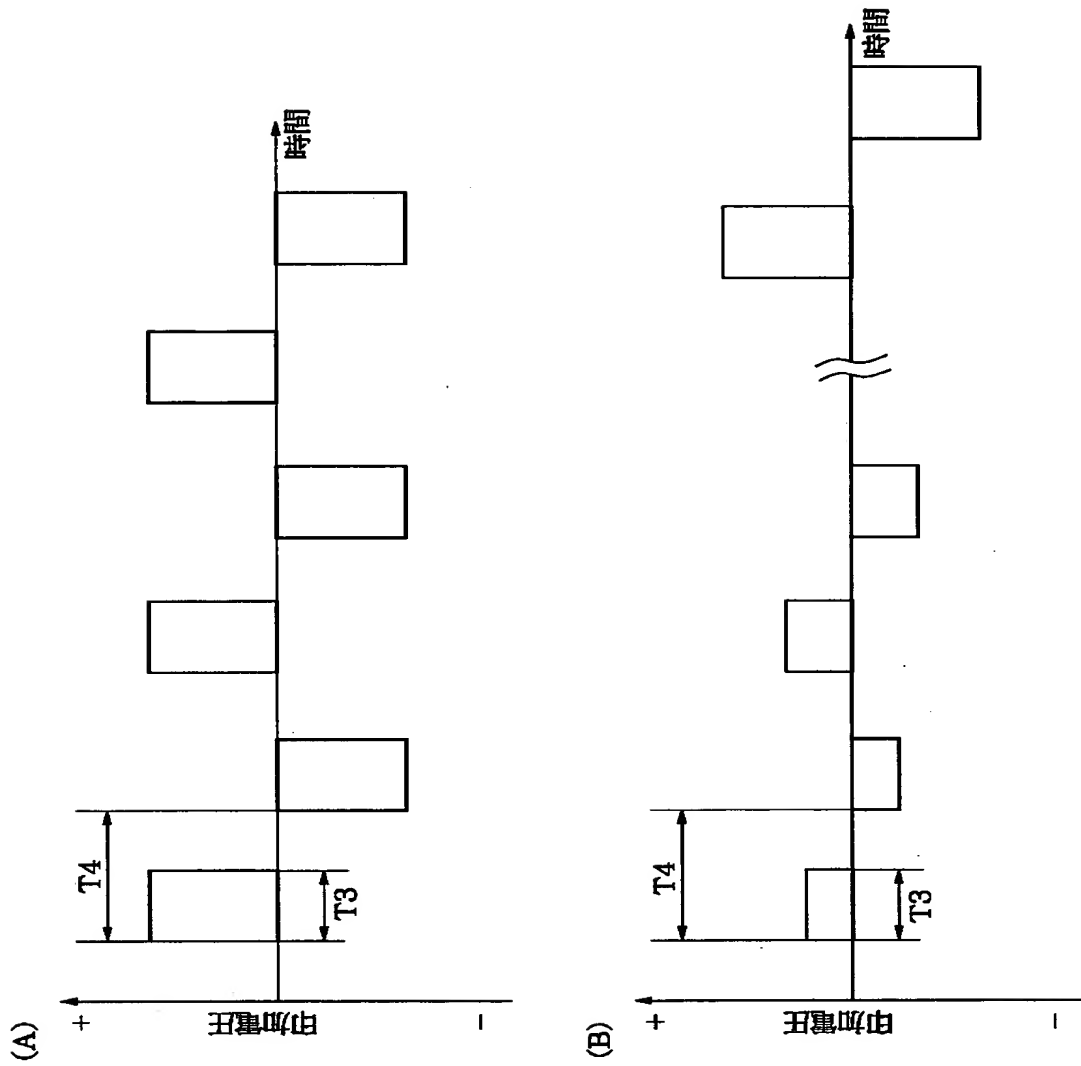
【図 1 1】



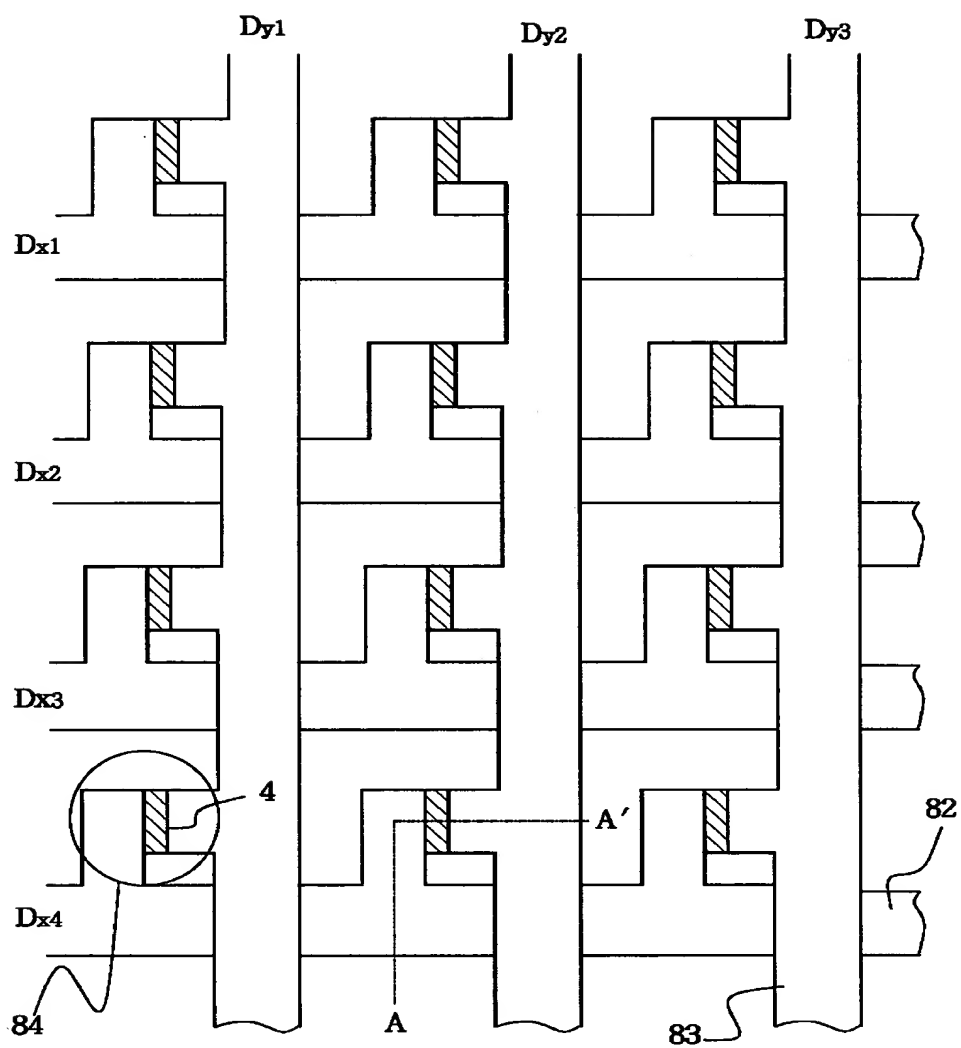
【图 12】



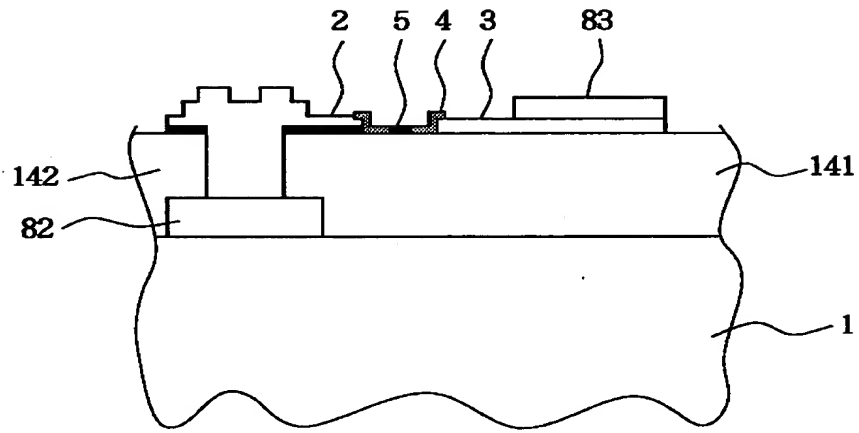
【図 1 3】



【図 1 4】

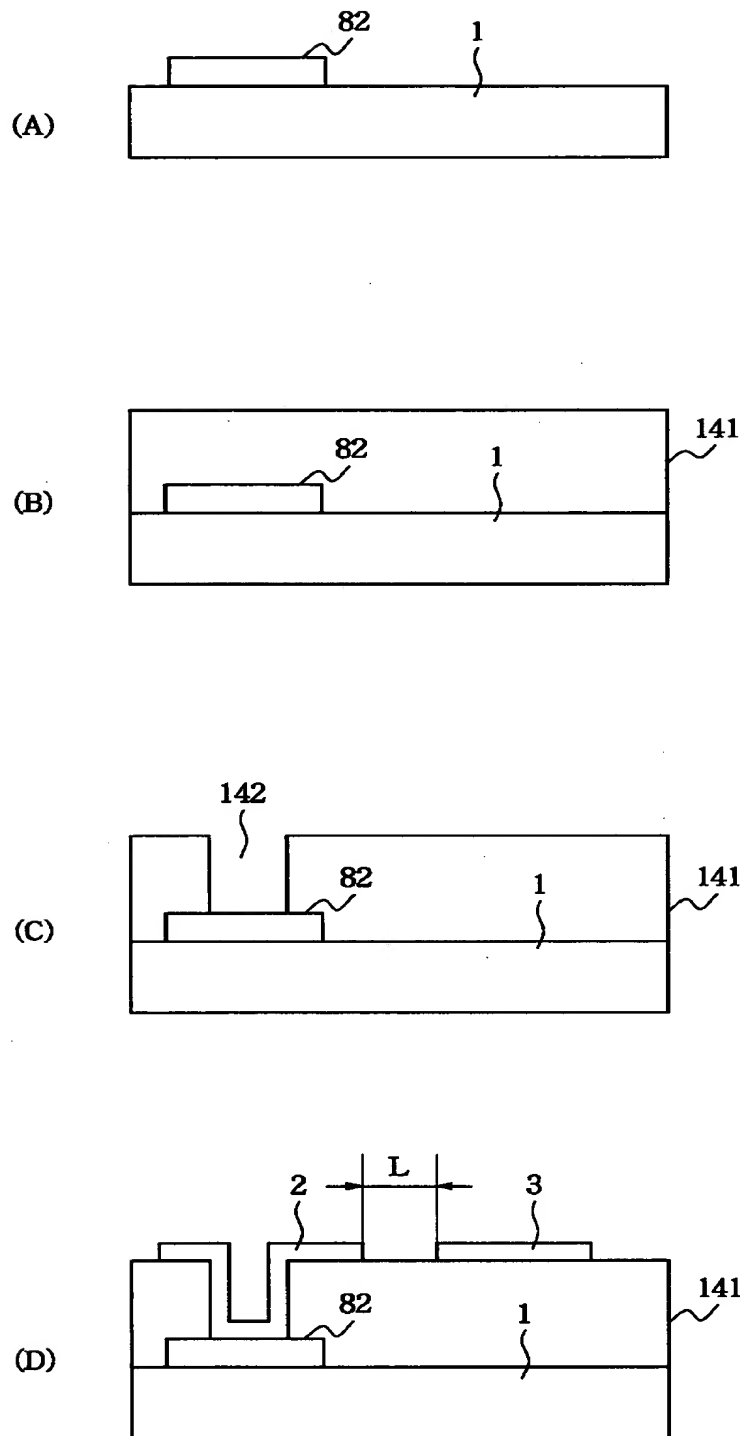


【図 15】

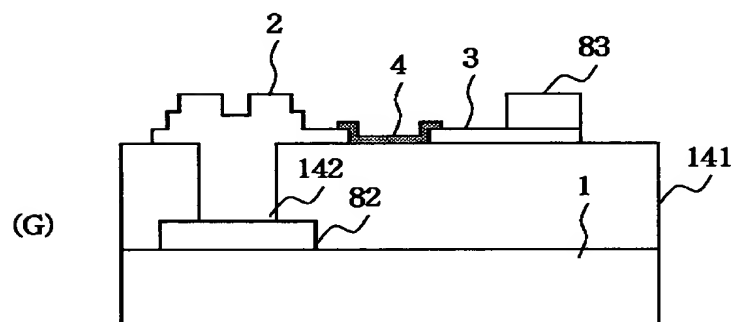
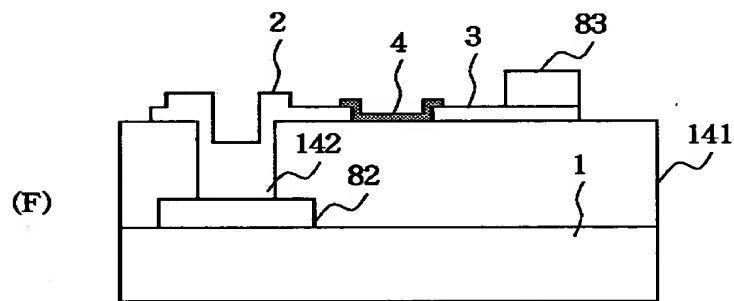
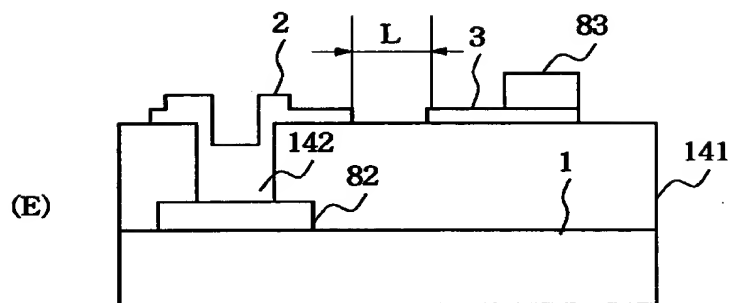


A-A' 断面図

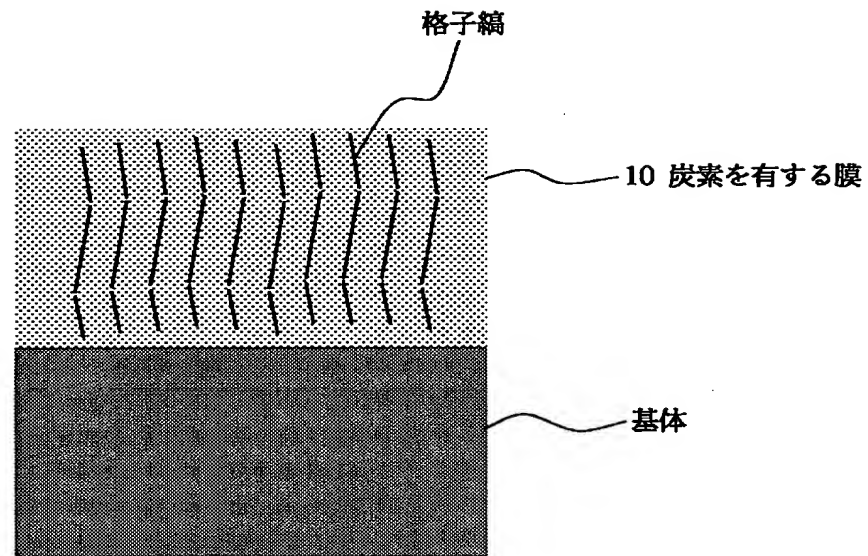
【図 16】



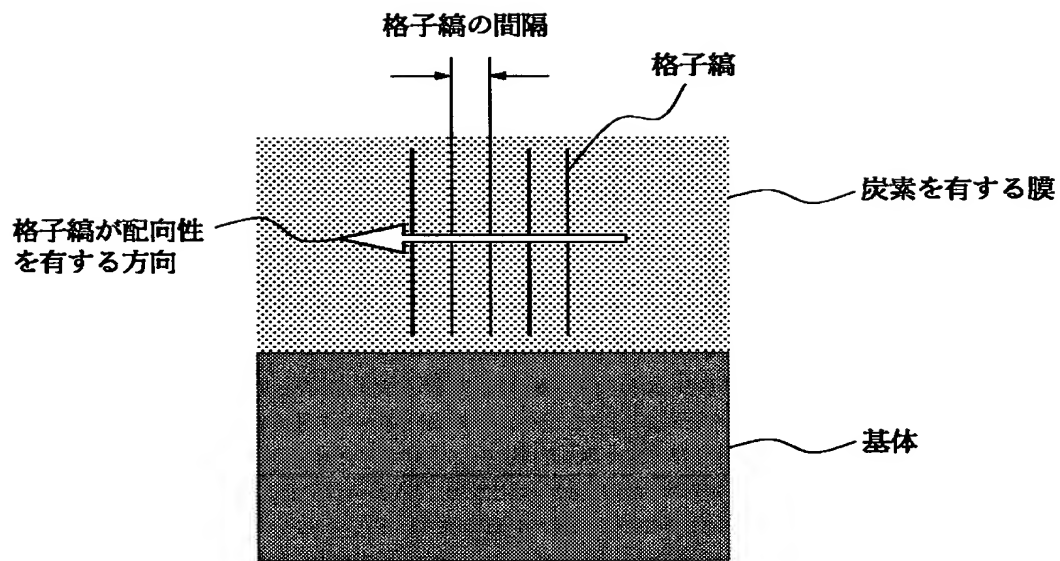
【図 1 7】



【図 18】

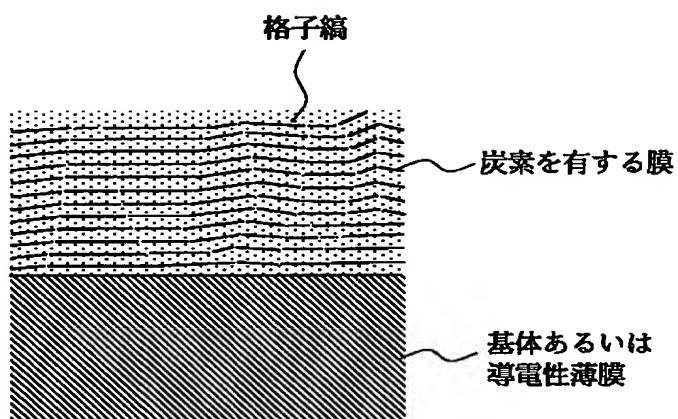


(a)

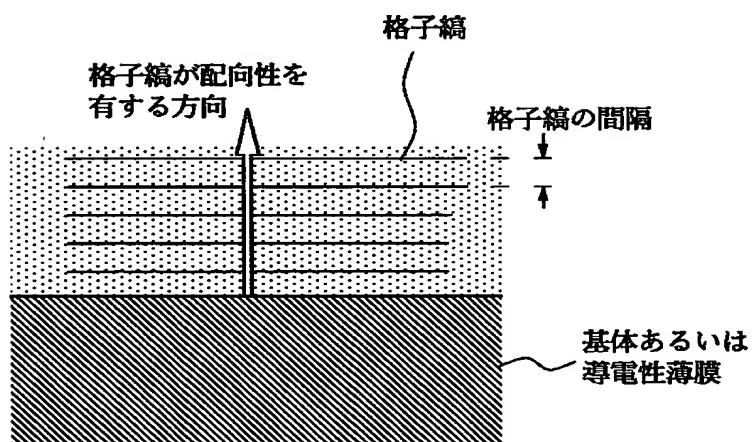


(b)

【図 19】

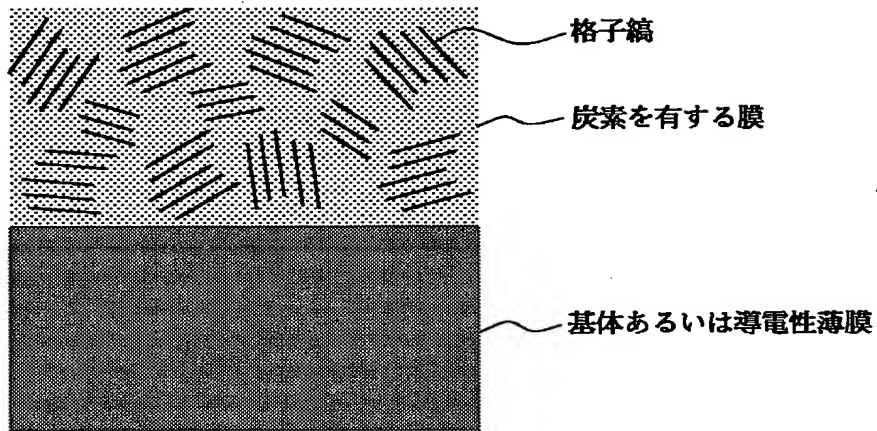


(A)

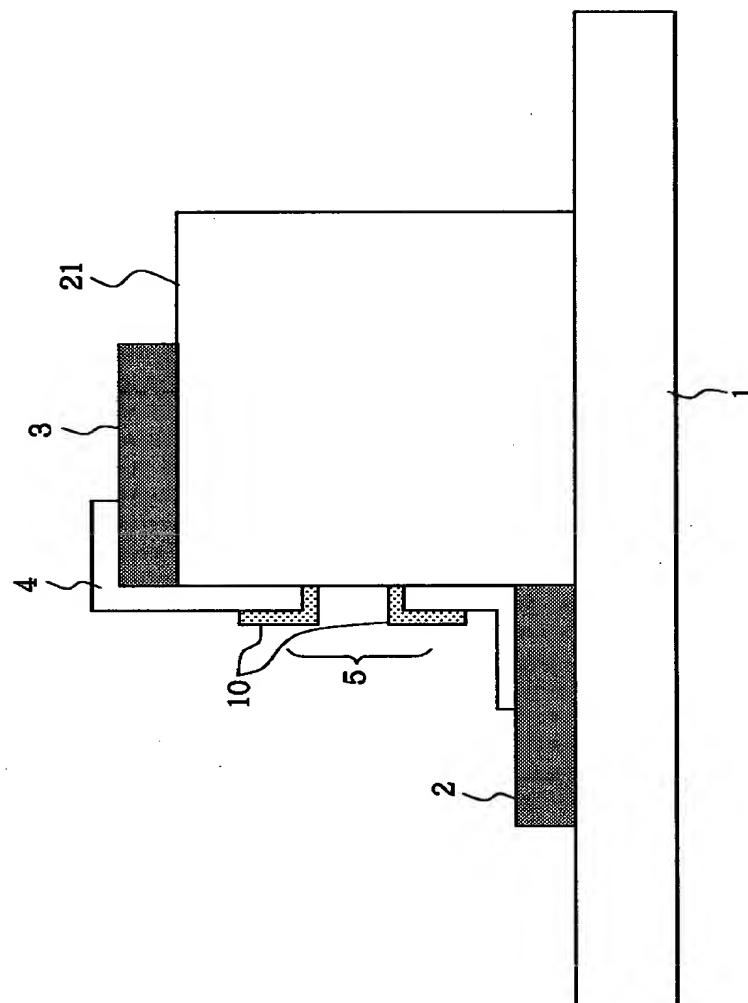


(B)

【図 20】



【図 21】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素を有する膜の耐熱性を向上し、電子放出特性が長時間に渡り安定な電子放出素子を提供する。

【解決手段】 基体と、基体表面上に配された一対の電極と、一対の電極と電氣的に接続された炭素を有する膜と、を有し、炭素を有する膜が、格子縞を有し、格子縞が配向性を有する方向が、基体表面に対して略水平方向である、ことを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月30日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| 氏 名 | キヤノン株式会社 |